

R. Hofer.

Neuchâtel 1902.



UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL  
FACULTÉ DES SCIENCES

REACTIVITE DE CETENES  
AVEC LA FONCTION CARBONYLE  
DANS LA SPHERE DE COORDINATION  
D'UN ALCOXYDE  
DE TITANE OU DE ZIRCONIUM

THÈSE PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES SCIENCES PAR

ROGER HOFER  
INGÉNIEUR CHIMISTE DIPLÔMÉ  
DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL  
POUR L'OBTENTION DU GRADE  
DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

INSTITUT DE CHIMIE  
DE L'UNIVERSITÉ DE  
NEUCHÂTEL

OCTOBRE 1982



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41555006\\_0002](https://archive.org/details/IA41555006_0002)

# IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Réactivité de cétones avec la fonction  
carbonyle dans la sphère de coordination  
d'un alcoxyde de titane ou de zirconium

de Monsieur Roger Hofer

---

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,  
sur le rapport des membres du jury,

Messieurs A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi,  
R. Scheffold (Berne) et P. Ochsner (Genève)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 10 novembre 1982

Le doyen:



A. Aeschlimann



Le chimiste a pris l'habitude de se contenter de ce que l'expérience lui donne, de s'attendre aux obstacles ou incertitudes pratiques qui menacent ses déductions et ses désirs.....

Il montre une absence de préjugés bien faite pour déconcerter ceux qui ne peuvent partir que s'ils savent où ils vont et par quel moyen.

Jean Jacques



à Christiane

à mes parents



## R E M E R C I E M E N T S

Le présent travail a été effectué de Novembre 1978 à Juillet 1982 dans les laboratoires de Chimie Organique de l'Université de Neuchâtel sous la direction de Monsieur le

Professeur A. Jacot-Guillarmod

à qui j'aimerais témoigner de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée, pour les conseils qu'il a su me donner et pour l'enthousiasme qu'il m'a communiqué.

Je remercie également Monsieur le Professeur R. Tabacchi pour sa grande disponibilité, ses conseils et son aide dans l'interprétation des résultats spectrométriques.

Mes remerciements s'adressent aussi aux experts qui ont jugé ce travail et qui ont participé au jury.

Je tiens à remercier

Mes collègues assistants, en particulier

Monsieur le Docteur S. Claude pour la perfection apportée à l'enregistrement des spectres et ses judicieuses explications.

Monsieur le Docteur M.D. Luong pour ses précieux conseils en chromatographie.

Monsieur E.M. Meyer pour la qualité des discussions que j'ai pu avoir avec lui.

Messieurs F. Brunner, E. Vanoli, A. Anwander et J. Gunzinger, qui effectuant leurs travaux de diplôme dans le cadre de cette thèse, y ont apporté leur utile contribution.

Les laborants, qui par le sérieux de leur travail m'ont généreusement aidé, à savoir

P. Girard, C. Muriset, P.-A. Rebetez, C. Zbinden et J.-L. Boss

Mlle C. Nydegger pour toute l'aide qu'elle m'a apportée dans le travail de dactylographie.

L'Etat de Neuchâtel qui m'a confié un poste d'assistant.



## TABLE DES MATIERES

|            |                                                                                       |    |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I          | <u>I N T R O D U C T I O N</u>                                                        | 1  |
| CHAPITRE 1 | A V A N T - P R O P O S                                                               | 1  |
| CHAPITRE 2 | B I B L I O G R A P H I E                                                             | 3  |
| 2.1.       | REACTIONS ENTRE UN CETENE ET UN ALCOXYDE METALLIQUE                                   | 3  |
| 2.2.       | AUTRES REACTIONS ENTRE UN CETENE ET UN ORGANOMETALLIQUE                               | 4  |
| 2.2.1.     | Avec des dérivés du plomb                                                             | 4  |
| 2.2.2.     | Avec les dérivés du silicium                                                          | 4  |
| 2.2.3.     | Avec les phosphines                                                                   | 6  |
| 2.2.4.     | Avec les dérivés du bore                                                              | 7  |
| 2.3.       | REACTION ENTRE UN CETENE ET UNE FONCTION CARBONYLE EN PRESENCE D'UN ORGANOMETALLIQUE  | 7  |
| 2.3.1.     | En présence d'un alcoolate d'aluminium                                                | 7  |
| 2.3.2.     | En présence d'un trialkylalcoxyde d'étain                                             | 8  |
| 2.4.       | REACTION ENTRE LE DICETENE ET UN ORGANOMETALLIQUE                                     | 9  |
| 2.4.1.     | Généralités                                                                           | 9  |
| 2.4.2.     | En présence de silyl- et germylphosphines                                             | 10 |
| 2.4.3.     | En présence d'un organomagnésien                                                      | 10 |
| 2.5.       | REACTION ENTRE LE DICETENE ET UNE FONCTION CARBONYLEE EN PRESENCE D'UN ACIDE DE LEWIS | 10 |
| 2.6.       | REACTIONS DES ALCOOLATES DE TITANE AVEC LES ISOCYANATES                               | 12 |
| II         | <u>E T U D E E N T R E P R I S E</u>                                                  | 13 |
| CHAPITRE 3 | D I M E T H Y L C E T E N E                                                           | 13 |
| 3.1.       | ESSAIS QUALITATIFS                                                                    | 14 |
| 3.2.       | ESSAIS QUANTITATIFS                                                                   | 16 |
| 3.3.       | UTILISATION D'ALCOOLATES DE ZIRCONIUM                                                 | 18 |
| 3.4.       | CONCLUSIONS                                                                           | 20 |
| CHAPITRE 4 | F O R M A T I O N D U D I E S T E R                                                   | 21 |
| 4.1.       | ACTION DU CETENE SUR LE BUTANAL EN PRESENCE DE TETRAISOPROPOXYTITANE                  | 21 |



|            |                                                                                                                    |    |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1.1.     | Etude des spectres RMN avant hydrolyse . . . . .                                                                   | 24 |
| 4.1.2.     | Etude des spectres IR avant hydrolyse . . . . .                                                                    | 25 |
| 4.1.3.     | Isolement des produits formés . . . . .                                                                            | 26 |
| 4.1.4.     | Remarques . . . . .                                                                                                | 27 |
| 4.2.       | ETUDE DE LA TRANSESTERIFICATION DES BETA-HYDROXYESTERS DANS LA SPHERE DE COORDINATION DU TITANE . . . . .          | 27 |
| 4.2.1.     | Echange entre le tétraisopropoxytitane et le HE correspondant à l'acétone. . . . .                                 | 28 |
| 4.2.2.     | Echange entre le tétraisopropoxytitane et des HE correspondant à des aldéhydes . . . . .                           | 30 |
| 4.3.       | SYNTHESE DES DIESTERS : ETUDE D'UN MECANISME AVEC DOUBLE TRANSFERT ELECTRONIQUE CONCERTÉ. . . . .                  | 32 |
| 4.4.       | REACTION ENTRE L'ACETONE ET LE CETENE EN PRESENCE DE TETRAISOPROPOXYZIRCONIUM . . . . .                            | 35 |
| 4.5.       | RESUME ET CONCLUSIONS . . . . .                                                                                    | 36 |
| CHAPITRE 5 | E S T E R S A C E T Y L E S . . . . .                                                                              | 38 |
| 5.1.       | ACTION DU CETENE SUR DES ALCOOLATES DE TITANE DU TYPE $(RO)_{4-n}Ti(OHE)_n$ . . . . .                              | 39 |
| 5.1.1.     | Remarques concernant la coloration du milieu réactionnel . . . . .                                                 | 40 |
| 5.1.2.     | Etude du milieu réactionnel par RMN . . . . .                                                                      | 41 |
| 5.2.       | ACTION DU CETENE SUR DES ALCOOLATES DE ZIRCONIUM DU TYPE $(RO)_{4-n}Zr(OHE)_n$ . . . . .                           | 44 |
| 5.3.       | REACTION DU CETENE AVEC UN COMPOSE CARBONYLE EN PROPORTIONS DIVERSES PAR RAPPORT A L'ALCOOLATE DE TITANE . . . . . | 46 |
| 5.3.1.     | Evolution du pourcentage de HE acétylé en fonction du nombre d'équivalents de cétène introduits . . . . .          | 47 |
| 5.3.2.     | Influence de la température du mélange réactionnel sur la formation de HE acétylé . . . . .                        | 51 |
| 5.4.       | INFLUENCE DE L'ENCOMBREMENT STERIQUE SUR LA REACTION DE FORMATION DES ESPECES ACETYLEES . . . . .                  | 52 |
| 5.5.       | MECANISME DE L'INSERTION DU CETENE DANS LA LIAISON Ti-O . . . . .                                                  | 54 |
| 5.6.       | RESUME . . . . .                                                                                                   | 55 |
| CHAPITRE 6 | " P Y R O N E S " . . . . .                                                                                        | 57 |
| 6.1.       | REACTION ENTRE UN COMPOSE CARBONYLE ET LE CETENE EN PRESENCE D'ALCOOLATES DE TITANE . . . . .                      | 58 |



|            |                                                                                                                                                                              |    |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.2.       | ACTION DE CETENE SUR DES COMPOSES DU TYPE<br>(isoPrO) <sub>4-n</sub> Ti(OHE) <sub>n</sub> . . . . .                                                                          | 60 |
| 6.3.       | PROPOSITION D'UN MECANISME . . . . .                                                                                                                                         | 62 |
| CHAPITRE 7 | R E A C T I O N S D I V E R S E S . . . . .                                                                                                                                  | 66 |
| 7.1.       | REACTIONS ENTRE UN COMPOSE CARBONYLE ET LE CETENE EN<br>PRESENCE DE Ti(OisoPr) <sub>4</sub> . OBTENTION DE TRI- ET<br>TETRAESTERS . . . . .                                  | 66 |
| 7.2.       | REACTION ENTRE L'ACETONE ET LE CETENE EN PRESENCE DE<br>BIS(N-METHYL ETHYLURETANO) DIETHOXYTITANE<br>(EtO) <sub>2</sub> Ti(N(CH <sub>3</sub> )-COOEt) <sub>2</sub> . . . . . | 66 |
| 7.3.       | REACTION ENTRE UN COMPOSE CARBONYLE ET LE DICETENE<br>EN PRESENCE D'ALCOOLATE DE TITANE . . . . .                                                                            | 67 |
| 7.4.       | REACTION ENTRE L'ACETONE ET LE DICETENE EN PRESENCE<br>DE TETRAISOPROPOXYZIRCONIUM . . . . .                                                                                 | 68 |
| CHAPITRE 8 | C O N C L U S I O N S . . . . .                                                                                                                                              | 69 |
| III        | <u>P A R T I E E X P E R I M E N T A L E</u> . . . . .                                                                                                                       | 71 |
| CHAPITRE 9 | M O D E S O P E R A T O I R E S . . . . .                                                                                                                                    | 71 |
| 9.1.       | ACTION DU CETENE SUR DES COMPOSES CARBONYLES EN<br>PRESENCE D'ALCOXYDES DE TITANE OU DE ZIRCONIUM . . . . .                                                                  | 71 |
| 9.2.       | ACTION DU DIMETHYLCETENE SUR DES COMPOSES CARBONYLES<br>EN PRESENCE D'UN ALCOOLATE DE TITANE OU DE ZIRCONIUM . . . . .                                                       | 72 |
| 9.3.       | ACTION DU DICETENE SUR UN ALDEHYDE EN PRESENCE D'UN<br>ALCOOLATE DE TITANE . . . . .                                                                                         | 72 |
| 9.4.       | ACTION DU DICETENE SUR UN COMPOSE CARBONYLE EN<br>PRESENCE D'UN ALCOOLATE DE ZIRCONIUM . . . . .                                                                             | 73 |
| 9.5.       | SUBSTITUTION D'UN OU DES GROUPES ALCOXYDES D'UN<br>ALCOOLATE DE TITANE OU DE ZIRCONIUM PAR UN<br>BETA-HYDROXYESTER . . . . .                                                 | 74 |
| 9.6.       | SYNTHESE DU TETRATERTIOBUTOXYTITANE . . . . .                                                                                                                                | 75 |
| 9.7.       | SYNTHESE DU TETRAISOPROPOXYZIRCONIUM . . . . .                                                                                                                               | 76 |
| 9.8.       | SYNTHESE DE LA TETRAMETHYL-2,2,4,4<br>CYCLOBUTADIONE-1,3 (TMC) . . . . .                                                                                                     | 77 |
| 9.9.       | SYNTHESE DU DIMETHYLCETENE . . . . .                                                                                                                                         | 78 |
| 9.9.1.     | Schéma du montage pour la synthèse du DMC . . . . .                                                                                                                          | 79 |
| 9.9.2.     | Dosage du DMC . . . . .                                                                                                                                                      | 80 |
| 9.9.3.     | Dosage de la pureté du DMC . . . . .                                                                                                                                         | 80 |
| 9.10.      | SYNTHESE DU CETENE . . . . .                                                                                                                                                 | 80 |



|                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 9.10.1. Schéma de l'appareillage pour la synthèse du<br>cétène . . . . .                               | 81 |
| 10.1. ALCOOLATES DE TITANE . . . . .                                                                   | 82 |
| 10.2. COMPOSES CARBONYLES . . . . .                                                                    | 82 |
| 10.3. DICETENE . . . . .                                                                               | 82 |
| 10.4. DIMETHYLCETENE . . . . .                                                                         | 82 |
| 10.5. SOLVANTS . . . . .                                                                               | 83 |
| CHAPITRE 11 A N A L Y S E S . . . . .                                                                  | 84 |
| 11.1. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE . . . . .                                           | 84 |
| 11.2. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR PLAQUE . . . . .                                                 | 84 |
| 11.3. SPECTRES RMN, IR ET SM . . . . .                                                                 | 84 |
| CHAPITRE 12 C O N S T A N T E S P H Y S I Q U E S E T<br>R E L E V E S D E S S P E C T R E S . . . . . | 85 |
| 12.1. REMARQUES A PROPOS DES SPECTRES RMN CONSIGNES DANS<br>LE TABLEAU 15 . . . . .                    | 88 |
| 12.2. REMARQUES CONCERNANT LES SPECTRES RMN ET IR DES<br>"PYRONES" . . . . .                           | 94 |
| IV <u>B I B L I O G R A P H I E</u> . . . . .                                                          | 95 |



P R E M I E R E     P A R T I E

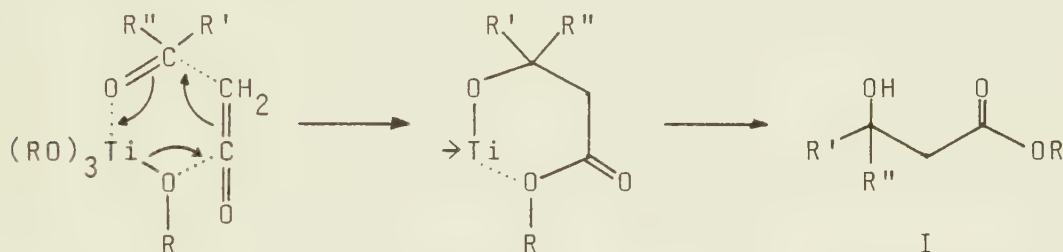
I N T R O D U C T I O N



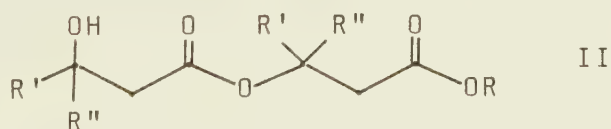
# CHAPITRE 1 A V A N T - P R O P O S

Bien que l'étude de la réactivité du cétène ait fait l'objet de nombreuses publications scientifiques ou encore de monographies, les possibilités réactionnelles de cette molécule sont loin d'être épuisées. Notamment lorsque cette dernière est confrontée avec un réactif antagoniste dans la sphère de coordination d'un organométallique. L'objet de notre étude repose sur les travaux de L. VUITEL <1>, L. VUITEL et A. JACOT-GUILLARMOD <2> qui ont décrit une nouvelle méthode de synthèse de bêta-hydroxyesters (I) par simple réaction du cétène avec un composé carbonylé, en présence d'un alcoxyde de titane en solution (hydrocarbure ou éther) à température ambiante et cela avec d'excellents rendements.

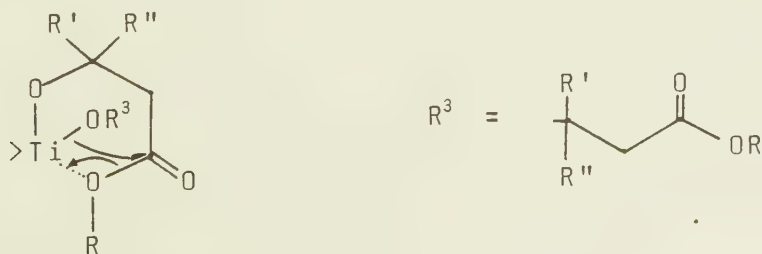
Ces auteurs ont proposé un mécanisme du type transfert électronique concerté.



Plusieurs groupes alcoxydes peuvent être impliqués. Ce qui explique que par transestérification, selon ces auteurs, l'on obtienne avec les aldéhydes aussi le bêta-hydroxyester de ce bêta-hydroxyester (II).



L'hypothèse de la transestérification semble corroborée le fait que le reste R peut avoir une influence sur la formation du produit II (coordination du reste OR de l'ester sur le titane)





Un empêchement stérique serait à l'origine de l'absence de ce dernier dans le cas de l'emploi des cétones au lieu d'aldéhydes.

Dans son travail de thèse, L. VUITEL <1> s'est principalement préoccupé d'étudier la réaction en tant que nouvelle méthode de synthèse de bêta-hydroxyesters, en précisant les limites d'application, cela à l'aide de nombreux exemples de différents composés carbonylés.

Notre objectif principal a résidé dans une connaissance plus approfondie du mécanisme de réaction. A cet effet, nous avons mis en jeu le diméthylcétène en vue de préciser quelques aspects stériques. Dans cette optique, nous avons aussi, dans quelques cas, remplacé l'alcoxyde de titane par un alcoxyde de zirconium, métal plus volumineux.

Dans cette étude, nous avons été amenés à utiliser des proportions de kétène plus importantes que celles données par L. VUITEL pour l'obtention de bêta-hydroxyester. De ce fait, nous avons montré que la réaction évoluait finalement vers la formation d'autres molécules. Nous avons notamment mis en évidence la présence d'alkyl-6 dihydro-5,6 pyrannedione-2,4 et de bêta-hydroxyesters acétylés dont la genèse a été étudiée.

En résumé, notre étude comprend quatre parties :

- Synthèse de bêta-hydroxyester par mise en jeu de diméthylcétène et d'un composé carbonylé en présence d'un alcoolate de titane (chapitre 3).
- Etude de la formation des diesters (chapitre 4).
- Etude de la formation d'espèces acétylées (chapitre 5).
- Etude de la formation des alkyl-6 dihydro-5,6 pyrannedione-2,4 (chapitre 6).



## CHAPITRE 2      B I B L I O G R A P H I E

### REACTIONS DE CETENES ET DE COMPOSES

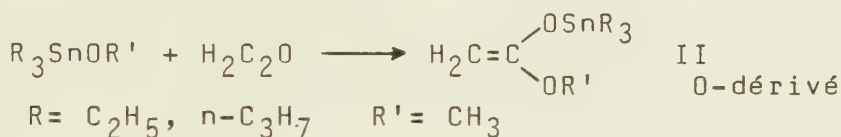
### APPARENTES AVEC DES ORGANOMETALLIQUES

#### 2.1. REACTIONS ENTRE UN CETENE ET UN ALCOXYDE METALLIQUE

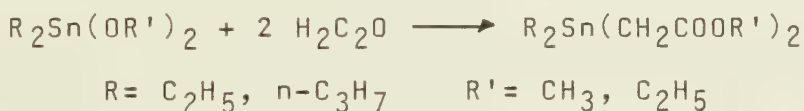
I.F. LUTSENKO & coll. <3> ont montré que la réaction entre un trialkylalcoxyde d'étain et le cétène évolue vers la formation d'une liaison métal-carbone selon le schéma suivant :



L'insertion ne serait donc pas de ce type :



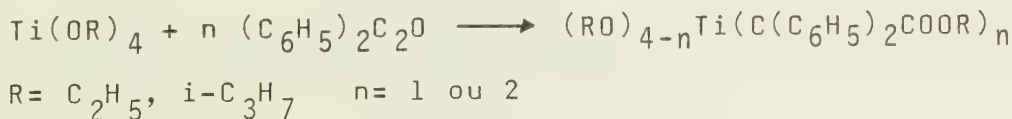
Selon ces auteurs, la réaction est analogue lors de l'utilisation de dérivés du type  $R_2Sn(OR')_2$  <3> <4> :



L'évolution est la même pour des dérivés du germanium <5> et de l'antimoine <6>.

T. MUKAIYAMA & coll. <7> ont relevé l'importance de la température lors de la réaction entre le cétène et un trialkylalcoxyde d'étain. En effet, à  $-30^\circ C$ , seul le vinyloxy étain est formé (produit II). S'il est laissé quelques heures à  $0^\circ C$ , un réarrangement s'opère, conduisant au produit I, présentant une liaison métal-carbone.

C. BLANDY & D. GERVAIS <8> obtiennent, par insertion de diphénylcétène dans la liaison Ti-O d'un alcoolate de titane, une liaison Ti-C :





Les alcoolates d'aluminium réagissent également avec le cétène. Mais le produit obtenu est le O-dérivé (acétalvinylique) <9> :



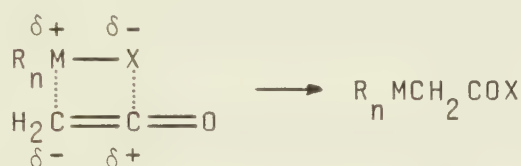
## 2.2. AUTRES REACTIONS ENTRE UN CETENE ET UN ORGANOMETALLIQUE

### 2.2.1. Avec des dérivés du plomb <10>

L'insertion du cétène conduit aux C-dérivés :



Le mécanisme de l'insertion repose sur une distribution inhabituelle des charges dans la molécule de cétène :



### 2.2.2. Avec les dérivés du silicium

La réaction donne les O-dérivés et les C-dérivés. L'orientation de la réaction dépendant du substituant. Dans le cas des acétals vinyliques O-silylés, le cétène s'insère dans la liaison Si-O. L'intermédiaire ainsi formé subit un réarrangement <11> <12> :



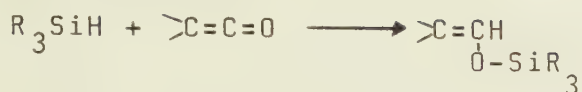
Mais nous pouvons également envisager un mécanisme concerté du type :



L'hydrosilylation de perfluorodiméthylcétène <13>, de diphenylcétène et de phénylalkylcétène <14> conduit à des énols



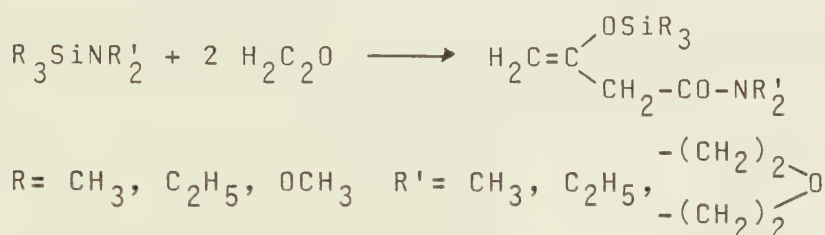
O-silylés (O-dérivés):



alors que l'insertion de cétène dans la liaison P-Si permet l'obtention de dérivés C-silylés exclusivement <15> :



Les amines et les amides silylés réagissent spontanément avec les cétènes. Deux moles de cétène s'insèrent successivement pour fournir une forte proportion de O-dérivés <5> :



Les auteurs proposent différents mécanismes dont l'un admet l'insertion d'une première molécule de cétène :



Le composé II est très labile et se réarrange, en peu de jours, en C-dérivé :



En présence d'une quantité catalytique de triméthylsilane, le réarrangement est immédiat. Il est à noter qu'il s'agit d'une migration du Si de l'oxygène vers le carbone. Le composé (II) réagit rapidement avec une seconde molécule de cétène :

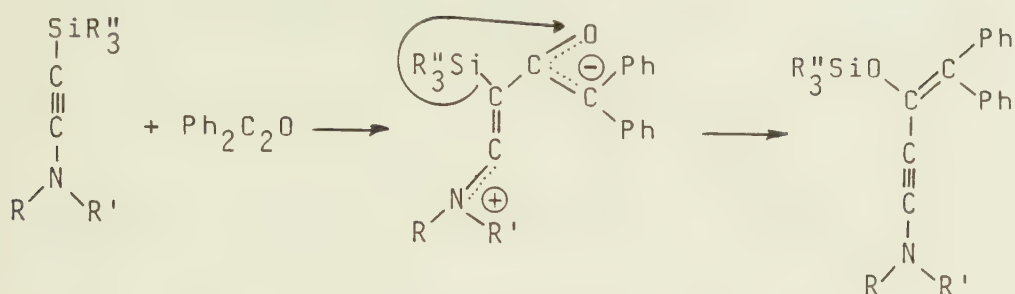


L'action prolongée entre le cétène et I, à  $-15^\circ C$ , provoque la formation d'un mélange contenant les composés II, III et IV. L'adjonction préliminaire, au mélange réactionnel, de  $Me_3SiBr$  favorise la formation de C-dérivés.

Les inamines bêta-silylées réagissent avec le diphenylcétène pour donner un "zwitterion" qui subit une

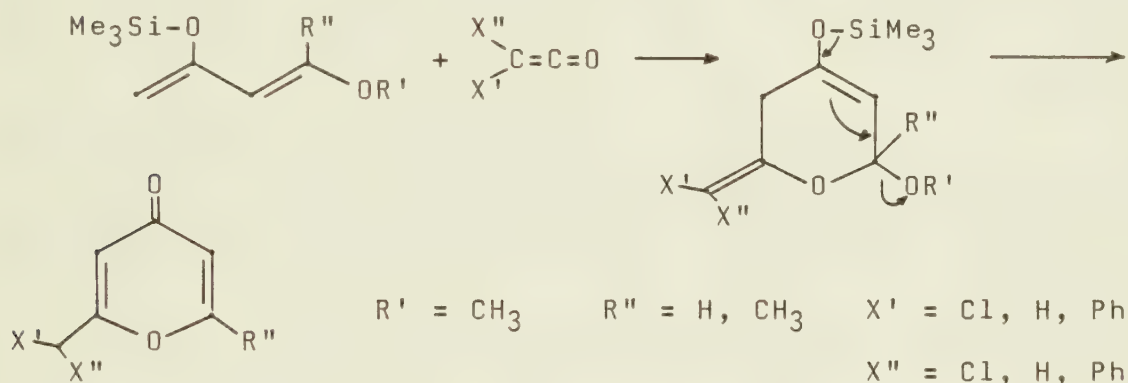


migration 1-3 du groupe silyle <16> :



Le produit final, après migration de  $\text{SiR}''_3$ , est un O-dérivé. Cette addition est également réalisable avec le cétène <17>.

Par cycloaddition de cétènes à des vinyloxysilanes, W.T. BRADY & coll. <18> obtiennent des dihydropyrones silylées qui subissent une élimination procurant des pyrone-4.



### 2.2.3. Avec les phosphines

Les germylphosphines s'additionnent au cétène par ouverture du groupement carbonyle et formation d'alcénogermanes <19> :



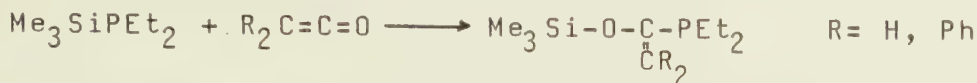
Ces adduits (I) sont thermiquement stables. Il s'agit toujours d'O-dérivé.

Le mécanisme réactionnel admet le passage par un état de transition tétracentrique, avec attaque nucléophile, du P sur le carbone central positif du cétène, et de l'oxygène sur le Ge.





Contrairement à ABEL & coll. <15>, C. COURET & coll. <19> n'observent que le O-dérivé (alcénoxysilane) lors de la réaction, à température ambiante, de silylphosphine avec un cétène :



Le O-dérivé s'isomérise en C-dérivé uniquement par chauffage prolongé à 250°C :

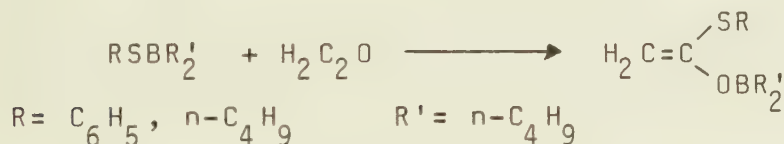


Contrairement aux aminosilylés, la présence de Me<sub>3</sub>SiBr n'influence pas le processus d'isomérisation.

Notons encore le fait que les germylphosphines conduisent toujours aux C-dérivés, alors que les germylamines mènent aux deux dérivés <20>.

#### 2.2.4. Avec les dérivés du bore

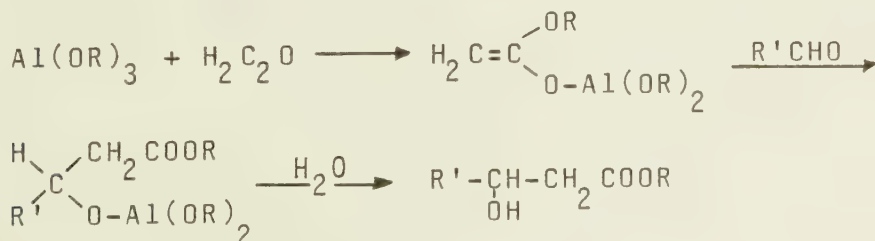
Les dérivés soufrés du bore réagissent avec le cétène pour former des O-dérivés <21> <22> <23>. Ainsi, les thioboronites donnent des vinyloxyboranes :



### 2.3. REACTION ENTRE UN CETENE ET UNE FONCTION CARBONYLE EN PRESENCE D'UN ORGANOMETALLIQUE

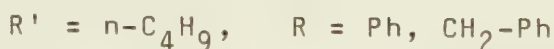
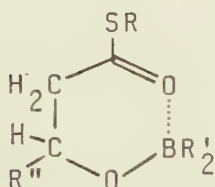
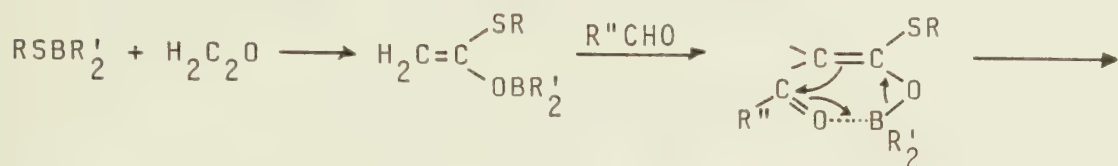
#### 2.3.1. En présence d'un alcoolate d'aluminium

Suite aux travaux de L. VUITEL & A. JACOT-GUILLARMOD <1> <2>, T. MUKAIYAMA & coll. <9> sont parvenus à préparer des bêta-hydroxyesters en laissant réagir un aldéhyde avec du cétène en présence d'alcoolates d'aluminium. Le cétène forme avec l'alcoolate, un O-dérivé, qui réagit alors avec le composé carbonylé :





Le mécanisme proposé repose sur les résultats obtenus lors d'addition d'un composé carbonylé à un vinyloxyborane <21> <22> <23>. Ce dernier coordonne l'oxygène de la fonction carbonyle. Puis, suivant un transfert électronique concerté, conduit à l'alcoolate correspondant.



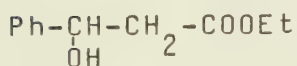
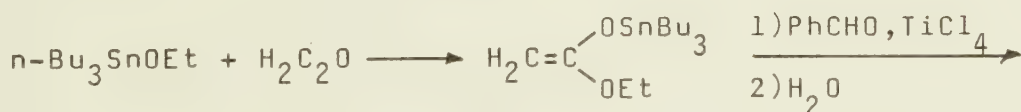
### 2.3.2. En présence d'un trialkylalcoxyde d'étain

Les trialkylalcoxydes d'étain permettent l'insertion du cétène pour donner, soit le C-dérivé (à température ambiante), soit le O-dérivé (à basse température).

Ainsi, NOLTES & coll. <24>, en traitant le C-dérivé, obtenu par réaction de cétène sur un trialkylalcoxyde d'étain, avec un aldéhyde activé, obtiennent, après hydrolyse, un bêta-hydroxyester.



La limite de cette réaction réside dans l'obligation d'utiliser un aldéhyde activé. L'emploi d'aldéhydes normaux est par contre possible si l'insertion de cétène est réalisée à  $-30^\circ\text{C}$ , ce qui conduit à l'intermédiaire actif (O-dérivé I, vinyloxyétain) <7>. Cet intermédiaire, en présence de  $\text{TiCl}_4$  réagit alors avec la fonction carbonyle :



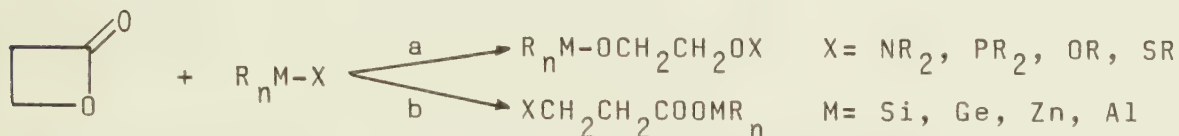
I



## 2.4. REACTION ENTRE LE DICETENE ET UN ORGANOMETALLIQUE

### 2.4.1. Généralités

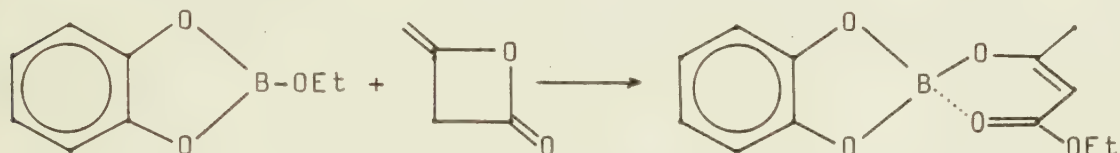
Nous savons <25> qu'une bêta-lactone peut réagir avec  $R_nM-X$  selon deux modes d'ouverture, à savoir :



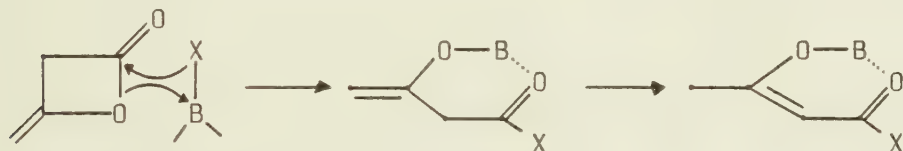
a) ouverture de la liaison oxygène-acyl

b) ouverture de la liaison oxygène-alkyl

J.R. HORDER & coll. <26> ont montré que des composés du bore réagissent avec le dicétène par rupture de la liaison oxygène-acyl de la lactone et par migration d'un proton.

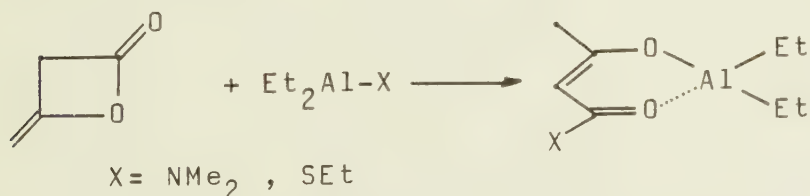


Le mécanisme proposé admet un processus concerté :



où  $X = NR_2, OR, C_6H_5$

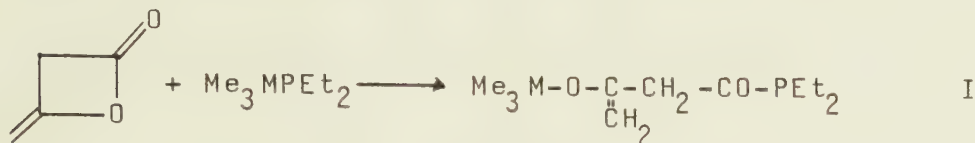
I.F. LUTSENKO & coll. <27> parviennent à la même conclusion par l'étude de trialkylalcoxystannanes. K. URATA & coll. <28> obtiennent des résultats analogues en utilisant des diéthylaluminium substitués. Ils observent la formation du chélate suivant :



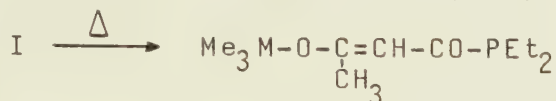


#### 2.4.2. En présence de silyl- et germylphosphines

Avec le dicétène, les germyl- et silylphosphines réagissent, par ouverture de la liaison oxygène-acyl, pour former des cétoénolates (I) <19> :

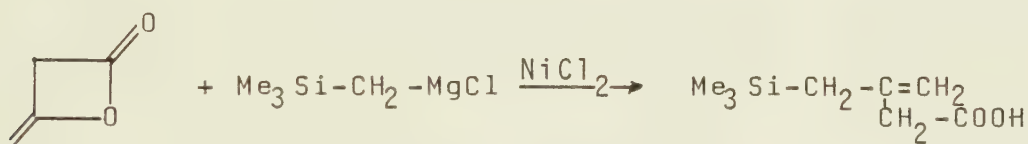


Sous l'effet de la température, I peut s'isomériser :



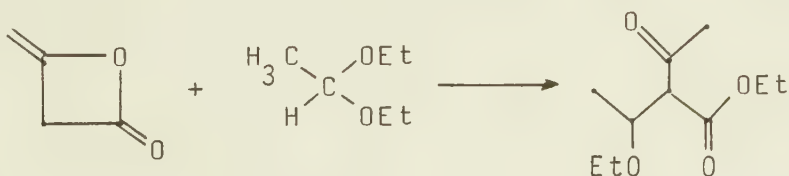
#### 2.4.3. En présence d'un organomagnésien

K. ITOH & coll. <29> utilisent le dicétène en présence d'un organomagnésien silylé comme "synthon" de l'acide buténoïque :



#### 2.5. REACTION ENTRE LE DICETENE ET UNE FONCTION CARBONYLEE EN PRESENCE D'UN ACIDE DE LEWIS

V.F. KUCHEROV & coll. <30> ont mis en évidence la réactivité du dicétène vis-à-vis d'acétals en présence d'acide de Lewis du type  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . Ils obtiennent uniquement des dérivés d'acétoacétates :



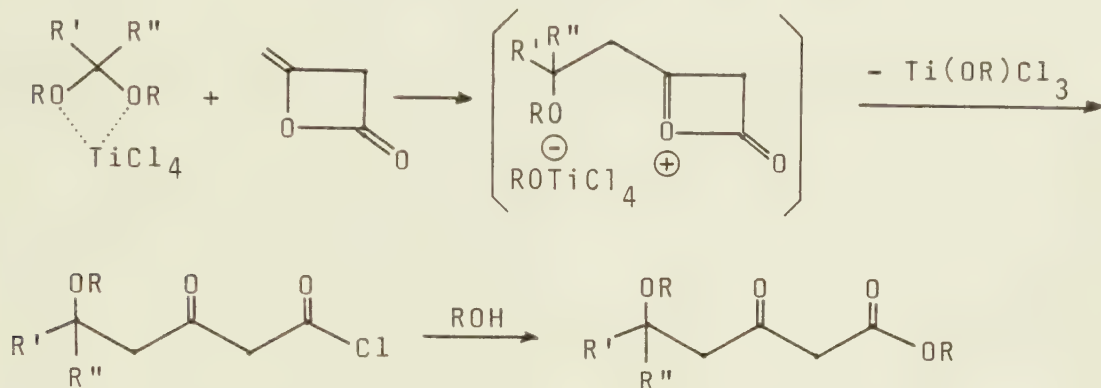
Plus tard, T. MUKAIYAMA & coll. <31>, en modifiant les conditions opératoires - travail à basse température - sont parvenus à synthétiser des  $\delta$ -alcoxy- $\beta$ -cétoesters à partir des



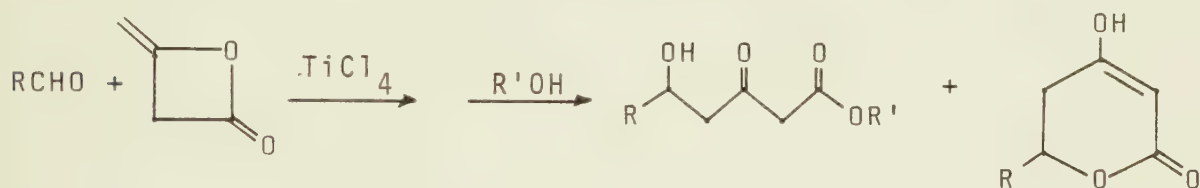
mêmes réactifs :



Le mécanisme proposé suppose la formation d'un complexe  $\text{TiCl}_4$ -acétal hautement activé, qui provoque la formation d'une liaison C-C.



Les auteurs cités ci-dessus ont élargi la méthode et l'appliquent directement aux aldéhydes <32> :



La pyrone-2 isolée est due à la lactonisation du  $\delta$ -hydroxy- $\beta$ -céto-ester formé.

Par réaction directe de dicétène sur un aldéhyde en présence de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à  $100^\circ\text{C}$ , S. PIETZSCH & coll. <33> obtiennent un composé cyclique du type dioxine :





## 2.6. REACTIONS DES ALCOOLATES DE TITANE AVEC LES ISOCYANATES

Les isocyanates et autres hétérocumulènes donnent des réactions d'insertion avec les alcoolates de titane selon l'équation :



La réaction est très exothermique et même des alcoolates très encombrés comme les tétra-tertio-butoxy réagissent rapidement <34>. Seuls les alcoolates aromatiques nécessitent un chauffage.

Les alcoolates de zirconium présentent le même comportement <35>.



D E U X I E M E     P A R T I E

R E C H E R C H E     E N T R E P R I S E

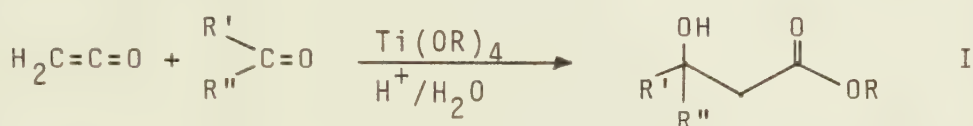


## CHAPITRE 3     D I M E T H Y L C E T E N E

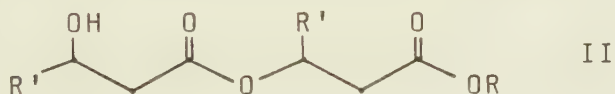
### ETUDE DE LA REACTIVITE DES COMPOSES CARBONYLES

#### VIS-A-VIS DU DIMETHYLCETENE

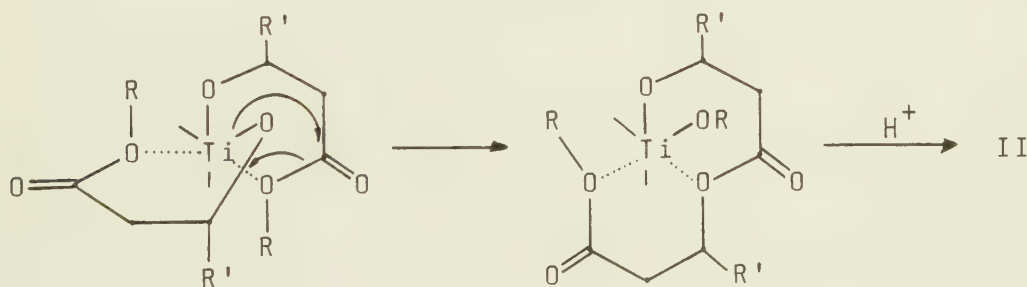
Rappelons que selon L. VUITEL & A. JACOT-GUILLARMOU <2>, la réaction du cétène avec un composé carbonylé en présence d'un alcoolate de titane donnait un haut rendement en bêta-hydroxyester <sup>1)</sup> I



avec comme corrolaire la formation du diester II lors de la mise en jeu d'aldéhydes seulement.



Selon ces auteurs, ce composé se formerait par transestérification intramoléculaire :



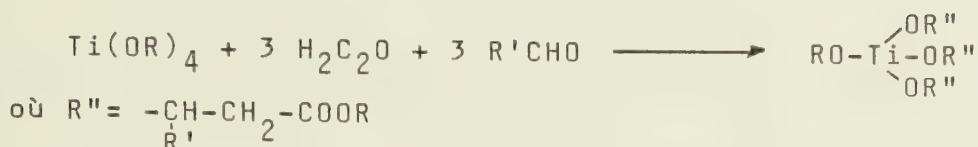
L'hypothèse est fondée sur le fait que le rapport diester/HE ne dépasse jamais 1 et ce malgré l'utilisation d'un large excès de cétène.

En effet, ces mêmes auteurs admettent que l'alcoolate

1) par commodité, nous l'abrégeons par HE

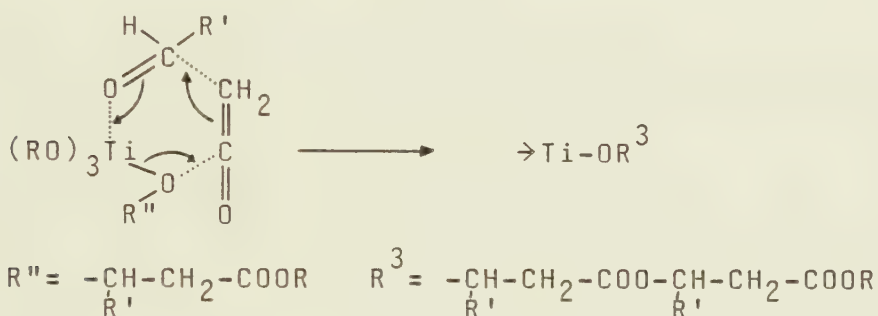


de titane ne conduit qu'à une trisubstitution :



La transestérification conduirait alors à 1 mole de I et 1 mole de II (rapport II/I = 1).

De plus, les auteurs ne signalent pas la présence d'esters plus lourds, ce qui excluerait un mécanisme de diinsertion :



La connaissance plus approfondie du mécanisme de cette réaction nécessite, par exemple, la mise en oeuvre d'un cétène plus encombré; à cet effet, nous avons choisi le diméthylcétène <sup>2)</sup>.

### 3.1. ESSAIS QUALITATIFS

300 à 500 mmoles de composé carbonylé et 50 mmoles d'alcoolate de titane sont dissous dans 300 ml d'éther anhydre. Le DMC est alors introduit au fur et à mesure qu'il est produit <sup>3)</sup> dans le mélange réactionnel par barbotage (entraîné à l'azote sec). Comme il n'est pas possible de déterminer le débit horaire de DMC gazeux par simple hydrolyse, nous en introduisons un excès (basé sur le taux de conversion de TMC en DMC, par pyrolyse, qui est de l'ordre de 60 %). L'addition se fait en six heures environ, car le DMC est moins réactif que le cétène. Le mélange réactionnel devient très vite jaune et même orangé en fin de réaction. L'hydrolyse est alors effectuée à froid avec de l'acide sulfurique dilué. Après extraction de la phase aqueuse, les phases organiques sont réunies, neutralisées, séchées et concentrées sur bain-marie. Les HE sont isolés par distillation et analysés par RMN et IR.

2) par commodité, nous l'abrégeons par DMC

3) par décomposition de tétraméthyl-2,2,4,4 cyclobutadione-1,3 "TMC" (cf. chapitre 9.9.)



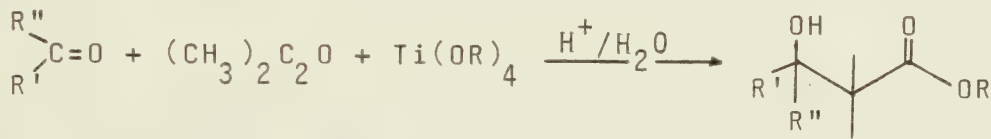
Les constantes physiques sont également déterminées.

L'analyse des produits de réaction révèle que le produit majeur formé est le HE. A côté, nous trouvons encore l'isobutyrate d'alkyle dont la formation est due à l'excès de DMC qui réagit, après hydrolyse, avec l'alcool libéré.

Nous 4) avons choisi des composés carbonylés de différents types dans la série aliphatique, aromatique, α-βinsaturé, α-dicétone et γ-cétoester dans le but de comparer nos résultats à ceux de L. VUITEL & A. JACOT-GUILLARMOD <1> <2>.

TABLEAU 1

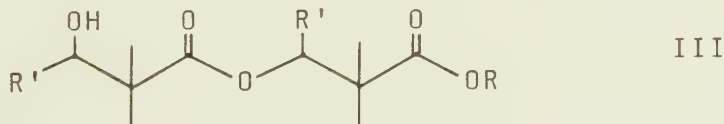
Action du DMC sur des composés carbonylés (300 mmoles) en présence d'alcoxydes de titane (50 mmoles) dans 300 ml d'éther anhydre.



| Essai | R     | R'              | R''                                   | DMC   | Produit final |
|-------|-------|-----------------|---------------------------------------|-------|---------------|
| 1     | isoPr | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                       | excès | HE            |
| 2     | isoPr | CH <sub>3</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>         | "     | HE            |
| 3     | isoPr | CH <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> C=CH                   | "     | HE            |
| 4     | isoPr | CH <sub>3</sub> | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH  | "     | HE            |
| 5     | n-Pr  | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> -CO                   | "     | HE            |
| 6     | Et    | CH <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOEt | "     | γ-lactone*    |
| 7     | n-Bu  | H               | HC=CH-CH <sub>3</sub>                 | "     | HE            |
| 8     | n-Bu  | H               | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>         | "     | HE            |
| 9     | isoPr | H               | HC=CH-CH <sub>3</sub>                 | "     | HE            |

\*) également constaté avec le cétène

Nos résultats confirment que le DMC réagit de manière analogue au cétène puisque dans chaque cas il y a formation du HE correspondant. Toutefois, lors de la mise en oeuvre d'aldéhydes, nous n'observons pas la présence du diester III

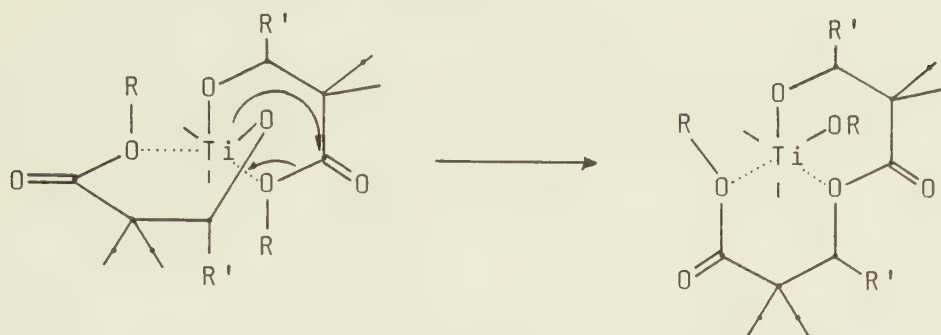


A priori, des facteurs stériques pourraient, comme dans le cas des cétones, s'opposer à l'état de transition fa-

4) D. EVARD, Travail de diplôme <36>



vorable à la transestérification



### 3.2. ESSAIS QUANTITATIFS

Les résultats obtenus lors de ces essais préliminaires nous ont tout naturellement conduits à en délimiter les aspects quantitatifs.

Pour connaître la quantité de DMC engagée, celui-ci a été préparé quelques heures avant son emploi. Le DMC gazeux est condensé et conservé à  $-50^{\circ}\text{C}$  dans une ampoule à brome graduée thermostatisée. Connaissant le volume engagé, il est possible d'estimer, avec une précision raisonnable, la quantité introduite.

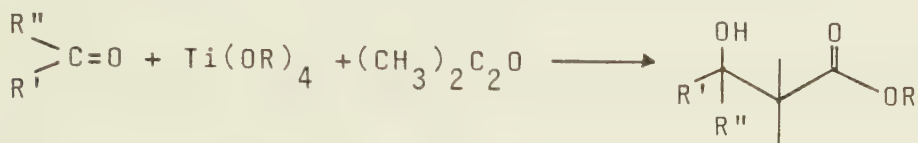
Nous avons donc procédé de la manière suivante :

l'alcoolate de titane (généralement 50 mmoles) et le composé carbonylé (300 mmoles) sont mis en solution dans 300 ml d'éther anhydre. Le DMC, 100 à 250 mmoles, est alors introduit, goutte-à-goutte, en 3 à 5 heures. Après addition, nous laissons encore réagir pendant 2 à 3 heures, à température ambiante. Ensuite, nous hydrolysons le mélange réactionnel, refroidi à  $0^{\circ}\text{C}$ , avec une solution d'acide sulfurique. La couche organique, neutralisée, séchée, est concentrée au bain-marie (Rotavapor), puis distillée.



TABLEAU 2

Action du DMC sur des composés carbonylés en présence d'alcoolates de titane (50 mmoles). Les rendements en HE sont exprimés par rapport au DMC engagé A et pour un rapport DMC/Ti = 3 B



| Essai | Ti(OR) <sub>4</sub> | Composés carbonylés |                 |                               | DMC     | Rendement (%) |    |
|-------|---------------------|---------------------|-----------------|-------------------------------|---------|---------------|----|
|       | R =                 | [mmole]             | R'              | R''                           | [mmole] | A             | B  |
| 10    | isoPr               | 340                 | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               | 118     | 49            | -  |
| 11    | isoPr               | 340                 | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               | 178     | 43            | 51 |
| 12    | isoPr               | 340                 | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               | 213     | 52            | 73 |
| 13    | isoPr               | 340                 | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               | 243     | 49            | 79 |
| 14    | isoPr               | 265                 | CH <sub>3</sub> | Me <sub>2</sub> C=CH          | 189     | 39            | 49 |
| 15    | n-Pr                | 300                 | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> -CO           | 260     | 32            | 55 |
| 16    | isoPr               | 300                 | CH <sub>3</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 213     | 40            | 57 |
| 17    | n-Bu                | 300                 | H               | Pr                            | 237     | 42            | 65 |
| 18    | n-Bu                | 300                 | H               | Pr                            | 150     | 47            | 47 |
| 19*   | n-Bu                | 176                 | H               | Pr                            | 176     | 44            | 88 |
| 20    | isoPr               | 356                 | H               | CH <sub>3</sub>               | 178     | 16            | 19 |
| 21    | isoPr               | 356                 | H               | CH <sub>3</sub>               | 213     | 11            | 15 |
| 22**  | isoPr               | 267                 | H               | CH <sub>3</sub>               | 237     | 8             | 19 |
| 23    | isoPr               | 300                 | H               | Pr                            | 260     | 8             | 15 |

\*) 29 mmoles d'alcoolate de titane engagées

\*\*) 33 mmoles d'alcoolate de titane engagées

Il ressort de nos résultats que la réaction donne de bons rendements en HE. Toutefois, ils sont inférieurs à ceux obtenus avec le cétène. Cette différence provient du manque de réactivité du DMC. En effet, nous avons constaté que si le temps d'introduction du DMC était court, le rendement en HE tombait à des valeurs faibles. Il est donc indispensable d'introduire le DMC au goutte-à-goutte lent (généralement 3 heures pour 250 mmoles). Mentionnons que D. EVARD <36> observe une augmentation de rendement en HE lorsque les vapeurs entraînées par le courant d'azote sont condensées par un réfrigérant alimenté en alcool à -45° C. Ces observations prouvent également que le DMC ne réagit pas immédiatement et qu'un contact prolongé avec le milieu réactionnel est nécessaire. Enfin, si l'on ajoute, lors d'essais successifs,



Dans aucun cas nous n'avons pu mettre en évidence un diester

Les rendements en HE sont très faibles par rapport aux essais précédents (cf. tableau 2) avec les alcoolates de titane. Une analyse par CG du produit brut de l'essai 24 démontre qu'il est constitué d'au moins 15 substances, parmi lesquelles certaines sont en très faibles quantités. Les pics principaux ont été analysés par CG-SM.

Ainsi, nous avons constaté que de nombreuses réactions secondaires étaient favorisées par la présence de l'alcoxyde de zirconium, puisque nous avons déterminé la présence de :

- a) éthyl-2 hexène-2 al
- b) isobutyrate d'éthyle
- c) isobutyrate de n-butyle
- d) éthanol
- e) butanol

L'origine de ces substances est explicable. Ainsi, le produit

- a) est dû à l'aldolisation du butanal avec élimination d'eau
  - b) est dû à la réaction entre l'éthanol et le DMC lors de l'hydrolyse
  - c) est dû à la réaction entre le butanol et le DMC lors de l'hydrolyse
  - d) est dû à l'hydrolyse de  $\text{Zr}(\text{OEt})_4$
  - e) est dû à l'hydrolyse de  $\text{Zr}(\text{On-Bu})_4$  après réduction du butanal par  $\text{Zr}(\text{OEt})_4$  selon Oppenauer-Pondorf :
- $$\text{Zr}(\text{OEt})_4 + 4 \text{PrCHO} \longrightarrow \text{Zr}(\text{On-Bu})_4 + 4 \text{CH}_3\text{CHO}$$

Comme de l'acétaldéhyde est libéré, nous pouvons également envisager une série d'aldolisations-crotonisations donnant le butène-2 al, l'hexène-2 al et l'éthyl-2 butène-2 al. Ces aldéhydes peuvent donc réagir avec le DMC en présence de l'alcoxyde. Nous avons pu déterminer la présence, dans les fractions à haut point d'ébullition, de différents types de HE, à savoir, avec certitude :

- f) le HE avec l'éthyl-2 hexène-2 al
- g) le HE avec le butanal et le reste butyle

Mais il est aisément envisageable de voir se former encore d'autres HE avec ces différents aldéhydes présents ayant, soit le reste n-butyle, soit le reste initial éthyle.

L'essai 25, réalisé dans le but d'étudier le comportement des alcoolates de zirconium vis-à-vis d'une



cétone, ne donne pas de rendement supérieur à ceux obtenus avec les alcoolates de titane. Il se situe environ à 25 % de ceux du Tableau 2. Comme nous avons isolé, après réaction, des quantités appréciables d'isobutyrate d'isopropyle et de TMC (dimère du DMC), nous concluons que le transfert électronique concerté admis par L. VUITEL & A. JACOT-GUILLARMOD <2> serait moindre dans le cas d'un alcoolate de zirconium que dans celui du titane .

### 3.4. CONCLUSIONS

Bien qu'il y ait similitude de comportement, le DMC est de toute évidence moins réactif que le cétène.

Les rendements en HE ne sont jamais supérieurs à 50 % par rapport au DMC engagé, alors qu'avec le cétène, ils sont compris entre 66 et 100 %.

L'hypothèse avancée pour expliquer l'absence de diester lors des réactions entre les aldéhydes et le DMC, soit l'empêchement stérique, se trouve confirmée par les résultats des réactions faisant intervenir un alcoolate de zirconium. En effet, malgré une plus grande sphère de coordination disponible, le DMC est trop encombré pour permettre la réaction conduisant au diester.



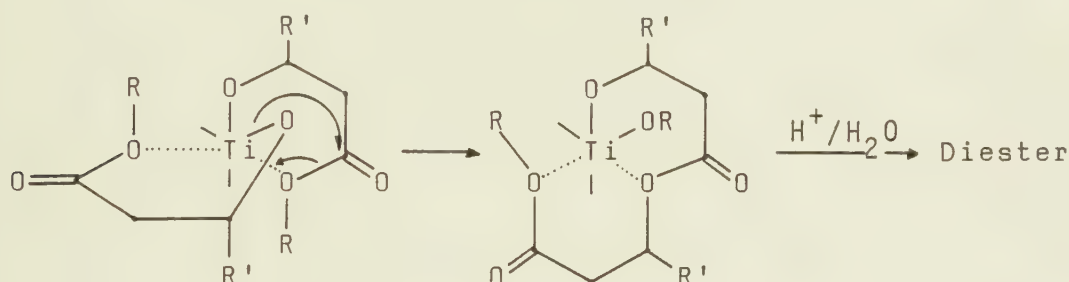
## CHAPITRE 4      F O R M A T I O N   D U   D I E S T E R

### ETUDE DU MECANISME DE LA FORMATION DU DIESTER LORS DE REACTIONS

#### ENTRE LE CETENE ET UN ALDEHYDE

#### EN PRESENCE D'UN ALCOOLATE DE TITANE

Rappelons que selon L. VUITEL & A. JACOT-GUILLARMOD <2> (chap. 3), le diester serait formé par transestérification intramoléculaire selon le schéma suivant :



Les arguments en faveur de ce mécanisme sont d'ordre électronique et stérique. L'aspect électronique se manifeste au niveau du reste R de l'alcoxyde de l'ester. Le fait que les meilleurs rendements aient été obtenus avec un reste R secondaire tend à prouver l'état de transition proposé, car un tel reste rend l'oxygène plus basique (selon Lewis) qu'un reste R primaire. Les raisons stériques trouvent leurs justification dans le fait qu'un reste R tertiaire est moins favorable et dans le sens que les aldéhydes conduisent aux diesters à l'exclusion des cétones. Enfin, avec le DMC, le diester n'est jamais formé.

#### 4.1. ACTION DU CETENE SUR LE BUTANAL EN PRESENCE DE TETRAISOPROPOXYTITANE

Dans cette série d'essais, la proportion de cétène et d'aldéhyde est toujours la même; toutefois cette proportion varie par rapport à la quantité d'alcoxyde de titane mise en jeu.



La réaction est conduite selon le mode opératoire classique : addition de cétène à 20°C sous agitation du mélange butanal-Ti(OR)<sub>4</sub> en solution dans l'éther (cf. chap. 9.1.).

Une partie du mélange réactionnel est analysé, avant hydrolyse, par spectrométrie RMN et par spectroscopie IR; dans ce but, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite (10 mm Hg dans un premier temps, puis 0.1 mm Hg). La préparation des échantillons analytiques est effectuée sous atmosphère sèche. L'autre partie du mélange est hydrolysée à l'aide d'une solution d'acide sulfurique à 10 %, séchée puis distillée.

Par l'interprétation des spectres RMN (cf. 4.1.1.), nous pouvons déterminer la présence du HE, du diester et évaluer les rapports HE/diester, HE/Ti(OR)<sub>4</sub> et diester/Ti(OR)<sub>4</sub>.



Figure 1 :

Essai 26,  $\text{PrCHO} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O} + \text{Ti}(\text{OiPr})_4$

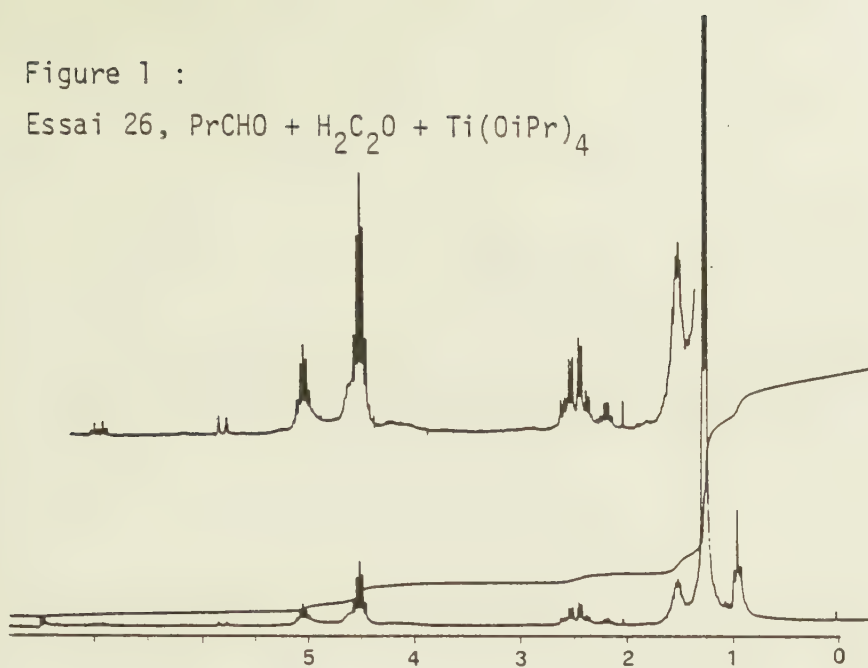


Figure 3 :

Essai 28,  $3 \text{ PrCHO} + 3 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O} + \text{Ti}(\text{OiPr})_4$

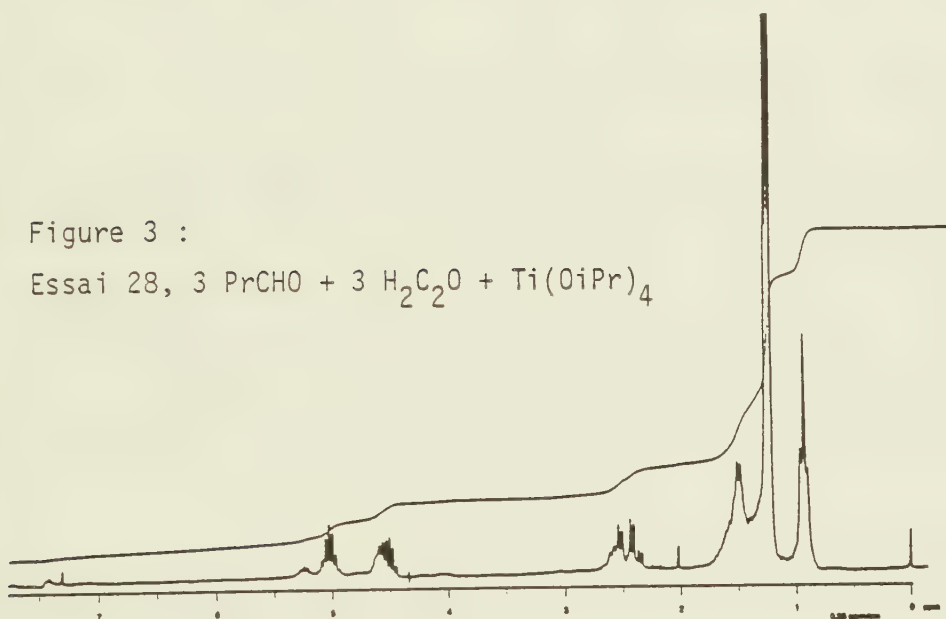


Figure 2 :

Essai 27,  $2 \text{ PrCHO} + 2 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O} + \text{Ti}(\text{OiPr})_4$

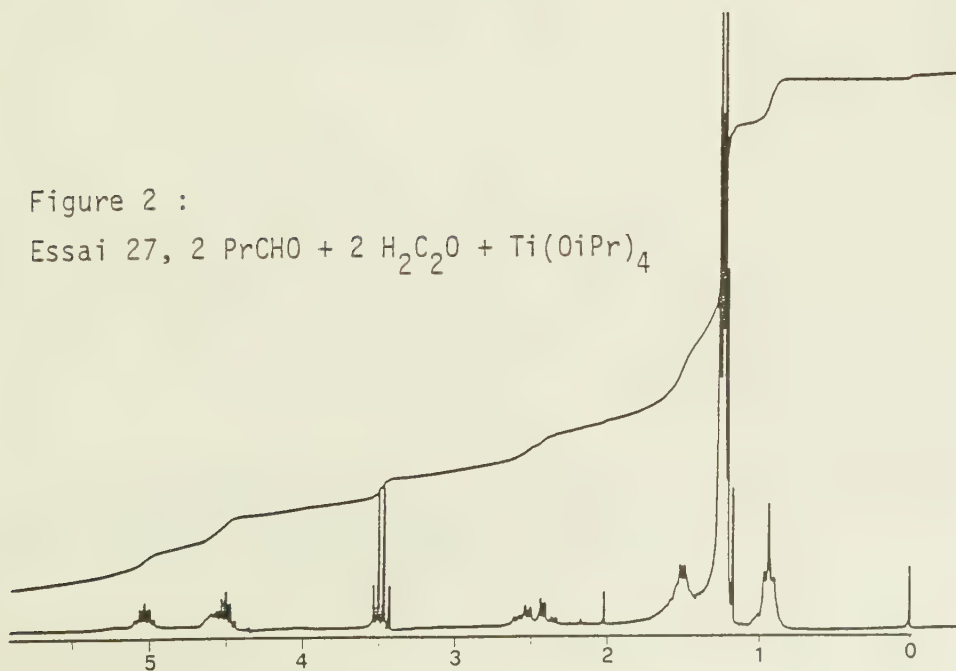




TABLEAU 4

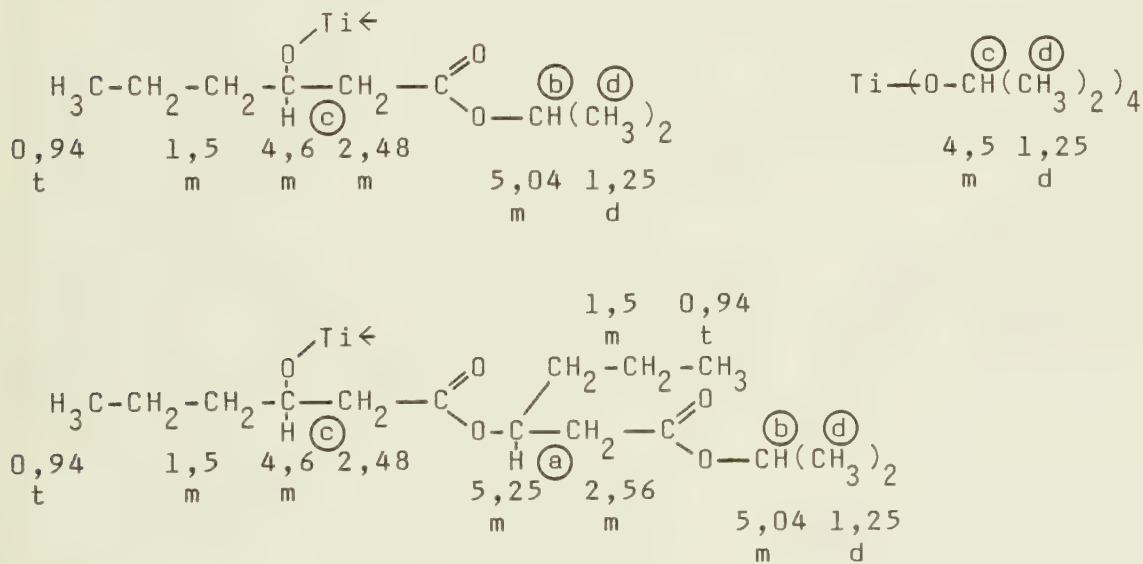
Détermination des quantités de HE et de diester produites, pour des rapports composés carbonylés/alcoolate de titane croissants, lors de réactions entre le butanal et le cétène en présence de  $Ti(OR)_4$  (200 mmoles).

| Essai | En équivalent                |         |        | Pour 1 Ti(OR) <sub>4</sub> |         | $\frac{\text{HE}}{\text{diester}}$ |
|-------|------------------------------|---------|--------|----------------------------|---------|------------------------------------|
|       | Ti(OR) <sub>4</sub><br>isoPr | butanal | cétène | HE                         | diester |                                    |
| 26    | 1                            | 1       | 1      | 1                          | 0       | -                                  |
| 27    | 1                            | 2       | 2      | 2                          | 0       | -                                  |
| 28    | 1                            | 3       | 3      | 1,5                        | 0,75    | 2                                  |

L'expérience révèle donc que le diester n'apparaît de façon significative que lorsque 3 équivalents de cétène et de butanal ont été fixés.

#### 4.1.1. Etude des spectres RMN avant hydrolyse

La détermination des paramètres évoqués dans le Tableau 4 est rendue possible parce que le diester présente un multiplet caractéristique qui ne se superpose pas aux signaux du HE.



Il s'agit du proton (a), dont le signal est à 5,25 ppm, qui est donc spécifique du diester.



Les intégrales de ce signal et de celui à 5,04 ppm (correspondant aux protons (b) du HE et du diester) permettent la détermination du rapport molaire HE/diester.

L'intégrale du signal à 1,25 ppm correspond toujours à 24 protons (d) (restes méthyle des 4 isopropoxydes). A partir de cette valeur on peut calculer l'intégrale d'un proton.

Le signal à 4,5-4,6 ppm des protons (c) (Ti-O-C-H) est un contrôle de l'exactitude de nos déterminations, car il correspond toujours à 4 protons.

Ainsi, dans le cas de l'essai 28, nous trouvons une intégrale de 40 mm pour 24 protons (d) (signal à 1,25 ppm), soit 1,67 mm par proton.

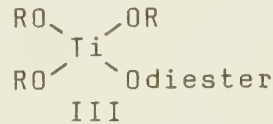
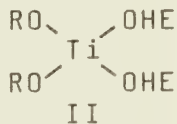
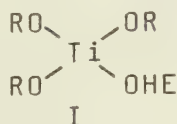
Le signal à 5,25 ppm (intégrale de 1,25 mm) indique 0,75 proton (a), caractéristique du diester. En conséquence, il y a aussi 0,75 proton (b) appartenant au diester. Le signal apparaît à 5,04 ppm; l'intégrale (3,75 mm) donnant 2,25 protons, il reste 1,5 proton (b) provenant du HE.

En conclusion, l'analyse du spectre RMN nous donne 1 molécule de diester pour 2 molécules de HE. Par rapport au titane, nous avons 1,5 HE pour 0,75 diester. Nous retrouvons donc 3 entités cétène et butanal par entité  $\text{Ti}(\text{OisoPr})_4$ , conformément à ce qui a été engagé.

#### 4.1.2. Etude des spectres IR avant hydrolyse

Les spectres IR des produits de réaction avant hydrolyse ne font que confirmer les travaux de L. VUITEL & A. JACOT-GUILLARMOD <2> assignant la bande à  $1730 \text{ cm}^{-1}$  à la fonction carbonyle de l'ester non-chélaté. Cette observation est en accord avec la structure de l'état de transition proposé pour le mécanisme de formation du diester.

Rappelons que le diester est déjà présent en très faible proportion, lors de la réaction mettant en jeu 2 équivalents de cétène et de butanal pour 1 d'alcoxyde de titane (essai 27). Cela implique bien qu'au fur et à mesure du déroulement de la réaction, il y a formation de différentes espèces dont :

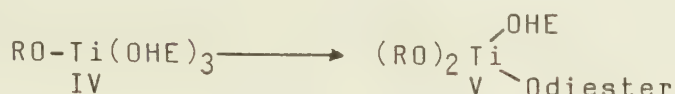


L'espèce III serait donc formée par transestérification de II.

L'équilibre de cette transestérification doit être fortement en faveur de II. Si tel n'était pas le cas, le



diester serait le produit majeur formé. Rappelons que L. VUITEL <1> suggère la fixation de trois groupes carbonyle et de trois groupes cétène :



ce qui expliquait que le rapport HE/diester n'est jamais inférieur à 1

Nous avons admis que les oxygènes des groupes isopropoxydes sont coordonnés au titane. Dans le HE libre, la bande du carbonyle se situe à  $1715 \text{ cm}^{-1}$ . Selon L. VUITEL <1>, cette position ne change pas lors de la dilution ( $\text{CCl}_4$ ), ce qui exclut toute chélation intermoléculaire. Par ailleurs, le spectre RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) précise que la bande OH n'est pas associée, ce qui exclut aussi une chélation intramoléculaire.

Dans le spectre IR avant hydrolyse, c'est à dire dans le cas où l'hydroxyle est lié au titane (liaison Ti-O), la bande C=O est à  $1730 \text{ cm}^{-1}$ . Nous pouvons admettre que cette augmentation de la constante de force provient d'une coordination des oxygènes des groupes alcoxydes des esters au titane.

Cette coordination, toutefois, devrait, à priori, provoquer en RMN un déplacement différent pour le proton du C adjacent à l'oxygène (groupe isopropoxyde) par rapport au cas du HE libre. En fait, les déplacements sont identiques. Cela peut s'expliquer par la compensation apportée par l'anisotropie du titane.

#### 4.1.3. Isolement des produits formés

Nous opérons par distillation fractionnée après hydrolyse du milieu de réaction par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 %. Il est possible de séparer aisément le HE attendu du diester.

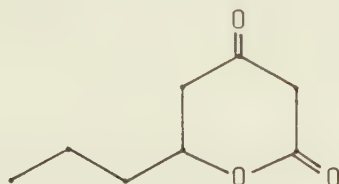
Toutefois, à côté de l'ester pur (pureté déterminée par CG; essais 26, 27 et 28), nous obtenons des fractions contenant, en faible proportion, le dérivé acétylé du HE 6) (dont la structure a été déterminée par couplage CG-SM).

Par ailleurs, à côté du diester (essais 27 et 28), nous

6) la formation de ce composé fait l'objet du chapitre 5.



pouvons isoler également, en faible proportion, la propyl-6 dihydro-5,6 2H-pyranedione-2,4 (3H) 7)8) :



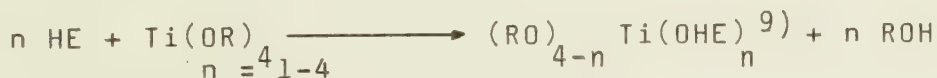
#### 4.1.4. Remarques

La formation du diester paraît bien être le résultat d'une transestérification intramoléculaire de deux restes HE liés au titane; le stade de transition impliquerait une coordination du reste alcoxyde de l'ester au titane. En effet, si une seule position de l'alcoolate de titane est substituée par un reste HE (1 équivalent de cétène plus 1 de butanal pour 1 de tétraisopropoxytitane), le diester n'est pas formé. Il faut donc bien au minimum deux entités HE fixées sur le même atome de titane pour former le diester.

Nos observations paraissent toutefois diverger de celles de L. VUITEL & A. JACOT-GUILLARMOD <1> <2>. Ces auteurs en utilisant 6 équivalents de composé carbonylé et 6 de cétène obtenaient un rapport HE/diester = 1. Le quotient que nous obtenons est de 2 lors de l'utilisation de 3 équivalents d'aldéhyde et de cétène pour 1  $Ti(OR)_4$  (essai 28).

#### 4.2. ETUDE DE LA TRANSESTERIFICATION DES BETA-HYDROXYESTERS DANS LA SPHERE DE COORDINATION DU TITANE

Une manière élégante de vérifier le mécanisme de la transestérification du HE en diester, selon celui proposé par L. VUITEL & A. JACOT-GUILLARMOD, consiste à procéder à un échange entre un HE et un alcoolate de titane, selon le schéma suivant :



Cet échange peut être favorisé par distillation de l'alcool formé.

7) la formation de ce composé fait l'objet du chapitre 6

8) dénommé par la suite "pyrone". Le produit distille avec le diester et cristallise peu à peu.

9) soit un  $\beta$ (alcoxy-titanoxy) ester

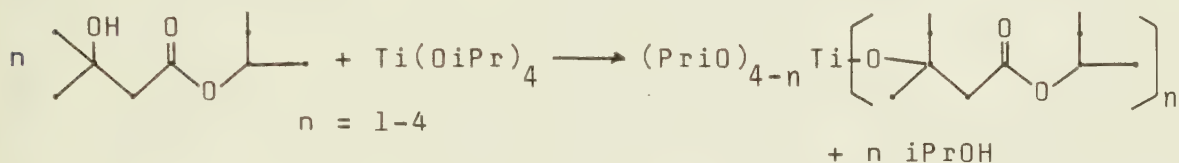


Le système placé dans les conditions de synthèse des HE, c'est à dire en solution étherée, devrait fournir le diester. Selon les auteurs cités, la transestérification n'impliquerait que les HE dont la fonction hydroxyle est secondaire, donc issu de la réaction d'un aldéhyde avec le cétène.

#### 4.2.1. Echange entre le tétraisopropoxytitane et le HE correspondant à l'acétone.

L'étude de l'échange entre le tétraisopropoxytitane et le HE provenant de la réaction du cétène avec l'acétone est à plus d'un titre intéressante; tout d'abord elle permet de vérifier l'hypothèse que la transestérification est inhibée par un facteur stérique. Ce fait acquis, l'étude est à même de situer le degré maximum possible de l'échange.

Pratiquement, dans l'essai 31, nous avons procédé à l'échange successif des quatre groupes isopropoxyde du titane :



A cet effet, les réactants ont été placés en solution dans l'éther et laissés au repos, à température ordinaire, pendant 6 à 8 heures. En vue d'éliminer le solvant et l'isopropanol formé, on distille à température ambiante, sous vide partiel (au début 10 mm Hg et finalement 0.1 mm Hg; cf. chap. 9.5.).

L'évolution de l'échange a été suivie par l'étude des spectres RMN des mélanges de réaction, notamment en ce qui concerne le signal à 4,5 ppm du proton correspondant au reste  $\text{Ti-O-CH}(\text{CH}_3)_2$

On observe à ce sujet que l'intensité du signal diminue en fonction du nombre d'équivalents de HE introduit. Le signal disparaît même complètement lorsque les 4 équivalents de HE ont été ajoutés, ce qui implique que l'échange est complet.

Par ailleurs, nous pouvons conclure que la transestérification n'a pas lieu dans ce cas; en effet, dans une telle éventualité, un groupe d'isopropoxyde lié au titane serait présent :

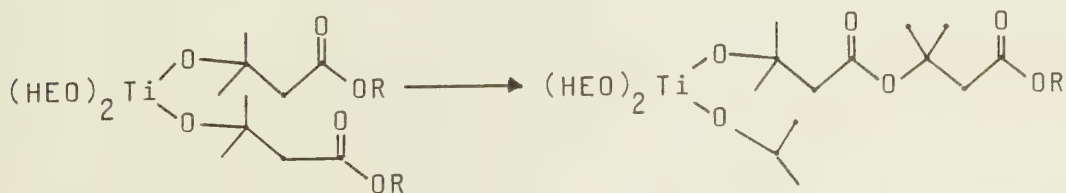




Figure 4: Essai 31.1, (iPrO)<sub>3</sub>Ti-OHE

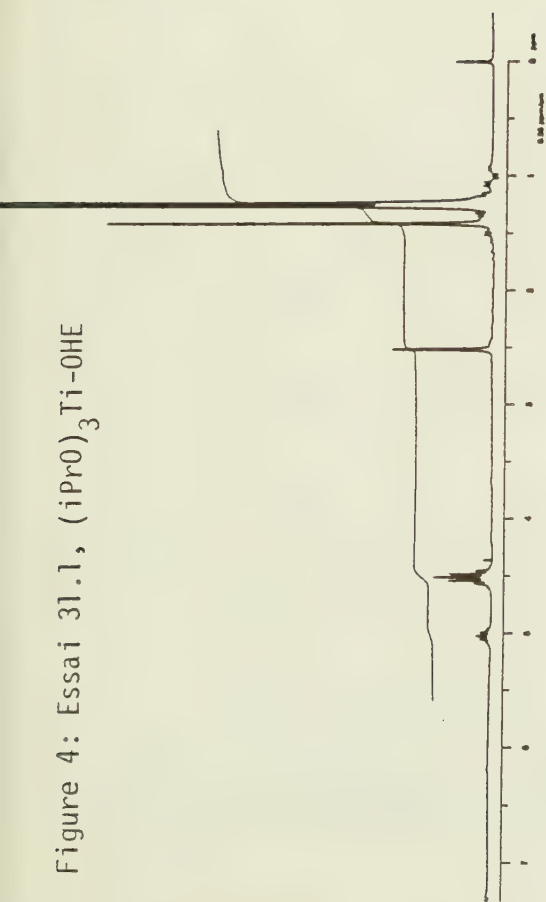


Figure 5: Essai 31.2, (iPrO)<sub>2</sub>Ti(OHE)<sub>2</sub>

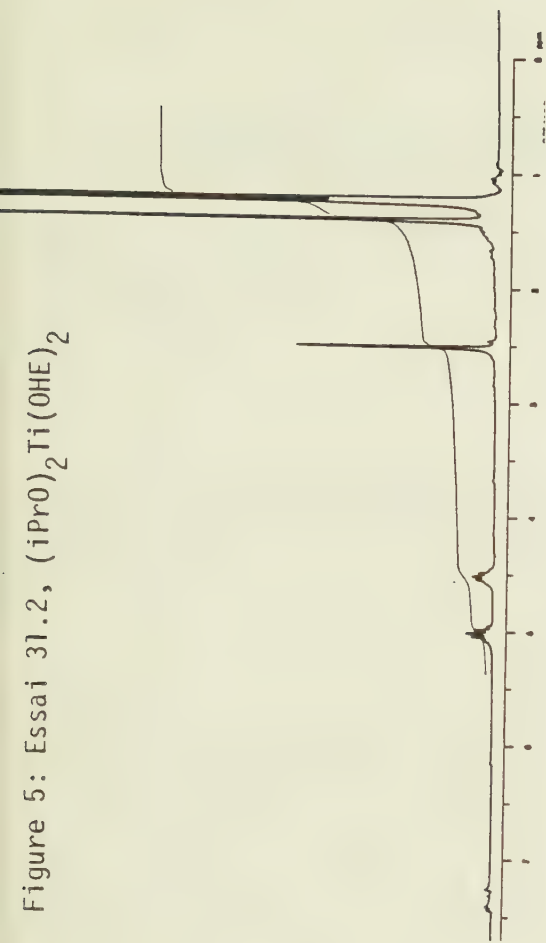


Figure 6: Essai 31.3. (iPrO)Ti(OHE)<sub>3</sub>

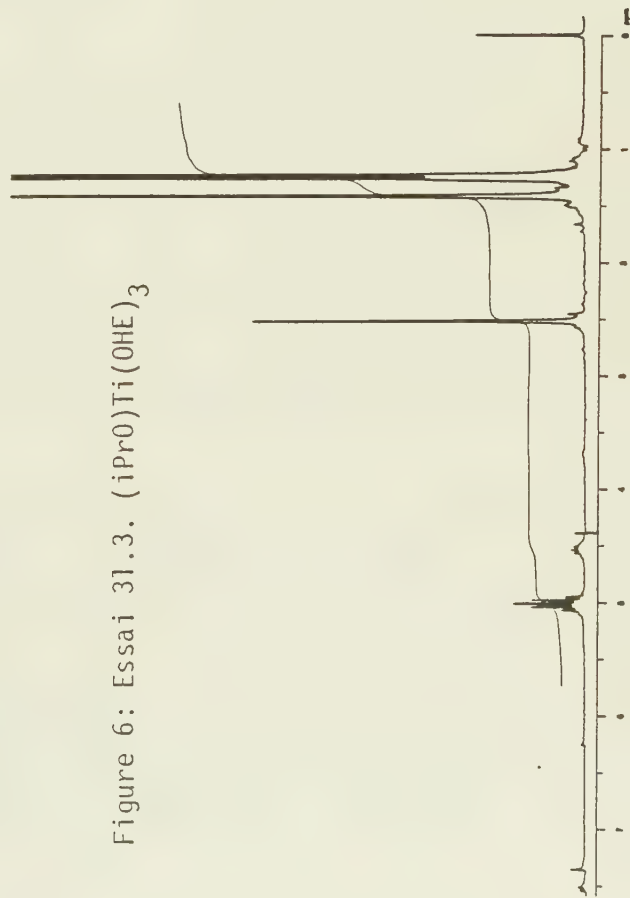
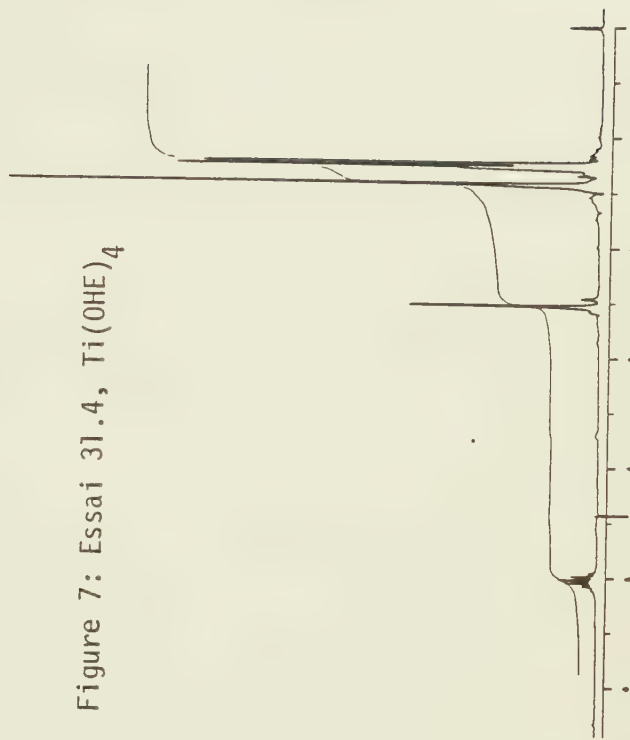


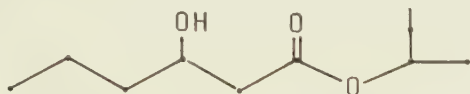
Figure 7: Essai 31.4, Ti(OHE)<sub>4</sub>





#### 4.2.2. Echange entre le tétraisopropoxytitane et des HE correspondant à des aldéhydes

Dans un premier temps, nous avons mis en jeu le HE correspondant au butanal, en vue d'échanger 3 groupes isopropoxyde par :



Pratiquement nous avons chauffé à reflux la solution étherée des réactants pendant 18 heures, puis après hydrolyse acide, nous avons distillé les produits formés.

TABLEAU 5

Réaction d'échange entre  $\text{Pr-CH(OH)-CH}_2\text{-COOisoPr}$  et  $\text{Ti(OisoPr)}_4$ . Les valeurs données sont exprimées en mmoles

| Essai | Réactants             |    | Produits isolés |    |         | $\frac{\text{HE}}{\text{diester}}$ |
|-------|-----------------------|----|-----------------|----|---------|------------------------------------|
|       | $\text{Ti(OisoPr)}_4$ | HE | isoPrOH         | HE | Diester |                                    |
| 29    | 27                    | 81 | 80              | 48 | 4       | 12                                 |
| 30    | 25                    | 75 | 74              | 39 | 3,5     | 11,3                               |

Dans ces conditions, bien que la transestérification ait lieu, la quantité de diester obtenue est faible par rapport aux essais précédents (cétène + butanal +  $\text{Ti(OR)}_4$ ). De plus, il est à relever que la totalité du HE engagé n'est pas récupérée. Il subsiste, après distillation du diester, un culot assez important (4-5 g) non-distillable. Nous attribuons ce fait à la formation de "polyesters"; en effet, lors d'une réaction conventionnelle pour la préparation d'un HE (cf. chap.7.1. & 9.1.), nous avons isolé le triester dont le point d'ébullition se trouve à la limite des moyens de distillation utilisés (156 °C/0.02 mm Hg). Nous pouvons imaginer aisément que le tétraester est pratiquement indistillable sans décomposition, ce qui expliquerait l'importance du culot de distillation.

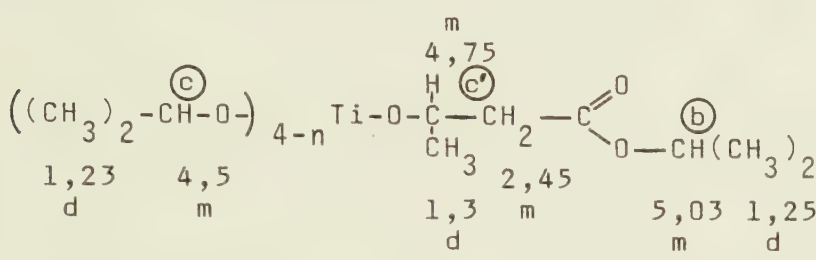
En vue d'éviter cette polymérisation, nous avons procédé à l'image des essais décrits précédemment, soit à froid (cf. chap. 4.2.1.), en mettant en jeu le HE issu de la réaction avec le butanal (série des essais 32) et le HE issu de la réaction avec l'acétaldéhyde (série des essais 33).

L'étude des spectres RMN est à même de donner une analyse exacte de l'évolution des échanges. Dans le cas du HE issu du butanal, les paramètres d'interprétation des spectres ont déjà été donnés (cf. chap. 4.1.1.) En ce qui concerne le HE issu de l'acétaldéhyde, nous obtenons un signal spécifique pour chaque type de proton. En effet, le proton du carbone portant



l'oxygène lié au titane (carboneβ) se trouve plus déblindé et donne un sextuplet à 4,75 ppm, contre 4,6 ppm dans le cas du HE issu du butanal.

De ce fait, les signaux du tétraisopropoxytitane et du HE fixé au titane ne se superposent pas, on peut alors contrôler le taux de substitution des restes isopropoxyde.



Le diester présente des déplacements identiques, sauf pour le proton qui lui est spécifique (a) :

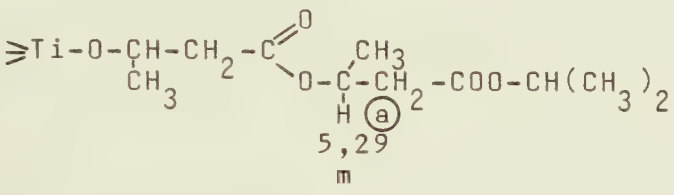


TABLEAU 6

Réaction d'échange entre Pr-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-COOisoPr (série 32) ou MeCH(OH)-CH<sub>2</sub>-COOisoPr (série 33) et Ti(OisoPr)<sub>4</sub>

| Essai* | HE engagé                |        | Produits formés          |         |                                    | taux de substitution |
|--------|--------------------------|--------|--------------------------|---------|------------------------------------|----------------------|
|        | équ./Ti(OR) <sub>4</sub> |        | équ./Ti-OHE, Ti-Odiester |         |                                    |                      |
|        | [mmole]                  | [équ.] | HE                       | Diester | $\frac{\text{HE}}{\text{diester}}$ |                      |
| 32.1   | 50                       | 1      | 1                        | --      | --                                 | 1                    |
| 32.2   | 50                       | 2      | 1,43                     | 0,28    | 5                                  | 1,7                  |
| 32.3   | 50                       | 3      | 2                        | 0.5     | 4                                  | 2,5                  |
| 32.4   | 50                       | 4      | 2,45                     | 0,8     | 3                                  | 3                    |
| 33.1   | 25                       | 1      | 1                        | --      | --                                 | 1**                  |
| 33.2   | 25                       | 2      | 1,5                      | 0,3     | 5                                  | 1,8**                |
| 33.3   | 25                       | 3      | 1,67                     | 0,7     | 2,4                                | 2,4**                |
| 33.4   | 25                       | 4      | 2                        | 1       | 2                                  | 3**                  |

\*) durée de réaction : série 32, 24 h à température ambiante  
série 33, 48 h à température ambiante  
\*\*) déterminé par rapport à l'intégrale du signal à 4,5 ppm



D'emblée, on peut constater que le taux de substitution des groupes isopropoxyde de l'alcoolate de titane n'atteint pas 4, comme c'était le cas avec le HE issu de l'actétone. Ce phénomène n'est pas surprenant puisque lors de la transestérification, un reste isopropoxyde d'un des HE se fixe au titane. Dans les deux séries, le taux de substitution est comparable. En revanche, la conversion en diester est plus importante avec le HE issu de l'acétaldéhyde, ce qui peut se comprendre si l'on tient compte de l'aspect stérique.

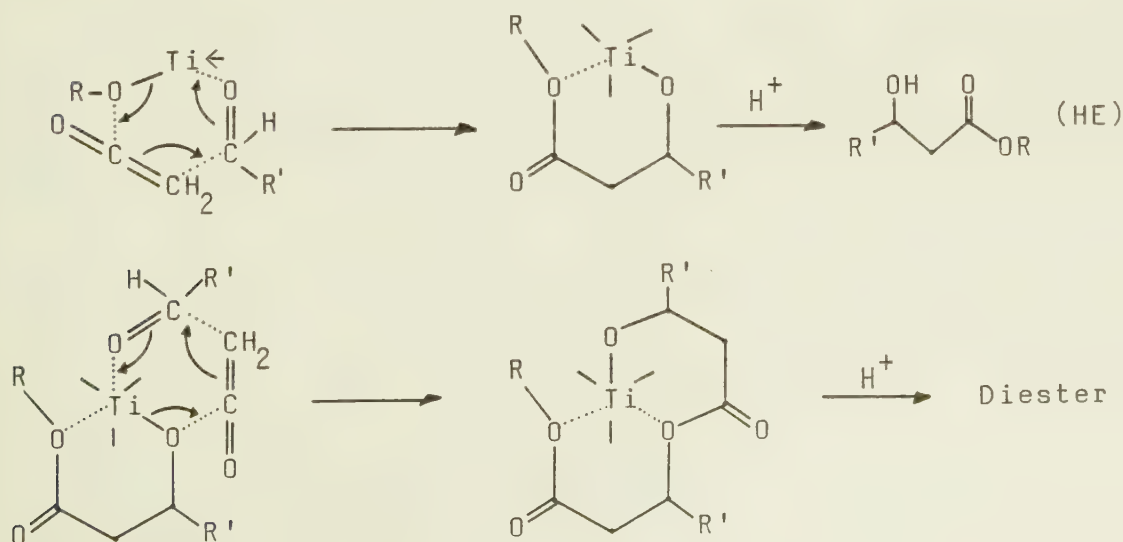
Bien que la gènesse du diester puisse sans aucun doute être attribuée à la réaction de transestérification proposée par L. VUITEL & A. JACOT-GUILLARMOD <2>, il nous paraît évident qu'à elle seule cette réaction n'explique pas le taux relativement élevé de diester que l'on peut observer.

Rappelons que L. VUITEL & A. JACOT-GUILLARMOD <2>, lors de la synthèse de HE, obtenaient dans le meilleur des cas un rapport HE/diester = 1, lors de l'emploi de 6 équivalents de composé carbonylé et de cétène pour 1 de  $Ti(OR)_4$ . De notre côté, pour 3 équivalents de butanal et de cétène, nous observons un quotient HE/diester = 2 (essai 28). La réaction de transestérification avec 3 HE pour 1  $Ti(OR)_4$  (essai 32.3) conduit à un quotient de 4.

L'hypothèse d'un mécanisme avec un second transfert électronique concerté a retenu toute notre attention, car celui conduirait au diester.

#### 4.3. SYNTHÈSE DES DIESTERS : ÉTUDE D'UN MÉCANISME AVEC DOUBLE TRANSFERT ÉLECTRONIQUE CONCERTÉ.

Ce mécanisme procéderait selon le même schéma qui conduit à la synthèse de HE :





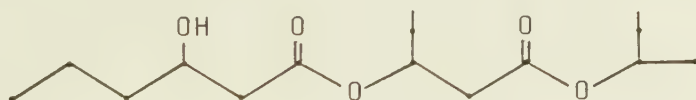
A priori, l'emploi d'un excès de composé carbonylé et de cétène, par rapport à l'alcoolate de titane devrait se traduire par une augmentation du taux de diester, hypothèse qui est en accord d'ailleurs avec les observations de L. VUITEL & A. JACOT-GUILLARMOD <2>. Toutefois, le phénomène est plus complexe, en effet, l'excès de cétène conduit à une réaction parallèle génératrice du HE et du diester acétylés, ainsi que de la "pyrone". Nous aurons d'ailleurs l'occasion d'étudier cette réaction au chapitre suivant.

En vue de mettre en évidence cette double insertion, nous avons mis en jeu successivement deux aldéhydes (essai 35). Ainsi, dans une première étape, nous avons fait réagir, 3 équivalents de cétène avec 6 d'acétaldéhyde en présence de 1 de tétraisopropoxytitane, selon le mode opératoire classique de L. VUITEL & A. JACOT-GUILLARMOD <2>. L'addition de cétène terminée, les excès de réactifs et le solvant sont évaporés (0,1 mm Hg).

Dans une seconde étape, après adjonction de toluène anhydre et de 6 équivalents de butanal, on fait réagir encore 3,8 équivalents de cétène. Après la réaction et un repos de 2,5 heures, on procède d'une part à l'analyse du milieu brut et d'autre part à l'hydrolyse.

A l'issue de la première phase de la réaction, on peut constater que le milieu contient 2 équivalents de HE pour 1 de diester (analyse d'un échantillon par CG après hydrolyse). Ce résultat est en accord avec l'essai 28.

Si notre hypothèse mécanistique est valable, nous devrions isoler après la seconde phase, un diester mixte de structure suivante :



diester mixte I

L'analyse par CG révèle un mélange complexe; avec prédominance de cinq produits. De plus, on peut mettre en évidence des composés avec des temps de rétention très élevés, les tri- et tétraesters. La colonne utilisée (phase apolaire) donne une séparation selon l'ordre croissant des points d'ébullition (cf. Tableau 7).



TABLEAU 7

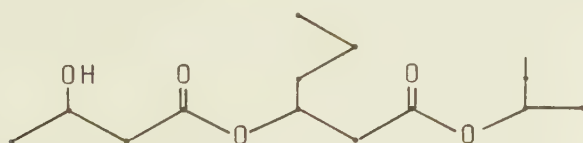
## Essai 35

Ti(OR)<sub>4</sub> : 83 mmoles + MeCHO : 500 mmoles + cétène : 260 mmoles  
 puis PrCHO : 500 mmoles + cétène : 320 mmoles

Analyse des produits formés (à l'exception des tri- et tétraesters et de la "pyrone") colonne : SE 52 , 5 %, 4 m

| Ordre d'élution | Produits                     | [mmole] | Equivalent |
|-----------------|------------------------------|---------|------------|
| 1               | HE acétaldéhyde              | 55      | 0,665      |
| 2               | HE acétaldéhyde acétylé      | 7       | 0,086      |
| 3               | HE butanal                   | 55      | 0,665      |
| 4               | HE butanal acétylé           | 4       | 0,053      |
| 5               | Diester acétaldéhyde         | 15      | 0,180      |
| 6               | Diester acétaldéhyde acétylé | 2       | 0,023      |
| 7               | Diester mixte I              | 45      | 0,550      |
| 8               | Diester butanal              | 23      | 0,272      |
| 9               | Diester butanal acétylé      | 1       | 0,007      |

Le pic intermédiaire entre les deux diesters correspond certainement au diester mixte I attendu. L'analyse CG-SM confirme cette hypothèse au vue des fragmentations qui ne peuvent correspondre à l'homologue 10):



diester mixte II

lequel serait issu d'une interestérisation entre les deux HE, formés au cours de chacune des deux étapes.

Nous constatons que la proportion de diester mixte I est grande par rapport aux quantités de HE. De plus, elle est trois fois supérieure à la quantité de diester de l'acétaldéhyde (diester 1) et le double du diester du butanal (diester 2). Il est donc évident que le mécanisme proposé se confirme.

10) Fragmentation en  $\alpha$  de l'hydroxyle qui entraîne une perte de C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (m/z = 43) à partir du pic moléculaire.



Le fait qu'il y ait plus de diester mixte I que de diester 1 est également en accord avec notre proposition. La plus forte proportion de diester 2 par rapport au diester 1 (1,5 fois plus) s'explique aussi. En effet, le diester 1 formé lors de la première étape de la réaction peut à son tour subir une nouvelle insertion de cétène et de butanal et ainsi conduire à un triester alors que le diester 2, n'étant pas présent au début de la seconde étape, doit d'abord être formé avant d'être transformé en triester. La probabilité de formation d'un triester est donc plus grande pour le diester 1 que pour le diester 2.

Un autre point vient encore renforcer cette dernière affirmation. A la fin de la première étape, le rapport HE/diester était de 2, à la fin de la réaction, il est égal à 3,7; il y a donc, proportionnellement, plus de HE qu'au début. Ce qui ne peut s'expliquer que par la disparition (sous forme de tri- et tétraesters) du diester 1.

Cela est vérifié par l'évolution du rapport diester 1/diester acétylé 1 entre la fin de la première étape et la fin de la réaction. Nous avons respectivement les rapports suivants : 21 et 7,8. Or nous pouvons admettre que, dans les conditions de réaction, le taux de diester acétylé n'augmente plus au cours de la seconde étape. Ceci implique bien que la quantité de diester a diminué pendant cette étape.

#### 4.4. REACTION ENTRE L'ACETONE ET LE CETENE EN PRESENCE DE TETRAISOPROPOXYZIRCONIUM

Comme nous l'avons mentionné à diverses reprises, seuls les aldéhydes sont susceptibles de conduire à la formation de diester, lors de leur réaction avec le cétène, en présence d'un alcoolate de titane.

Nous devons admettre que des facteurs stériques sont à la base du comportement différent des cétones, qui ne conduisent qu'au HE. Ce facteur stérique inhiberait, soit la réaction de transestérification (chap. 4.2.), soit le double transfert électronique concerté (chap. 4.3.).

L'emploi d'un alcoolate de zirconium, en lieu et place de celui de titane, présentait l'intérêt d'augmenter la sphère de coordination du métal.

Effectivement, nous 11) avons observé la formation tant du HE (34,5 %) que du diester (19,2 %) ainsi que de la "pyrone" correspondante, lors de la réaction de 4 équivalents de cétène

11) A. ANWANDER, Travail de diplôme <41>.

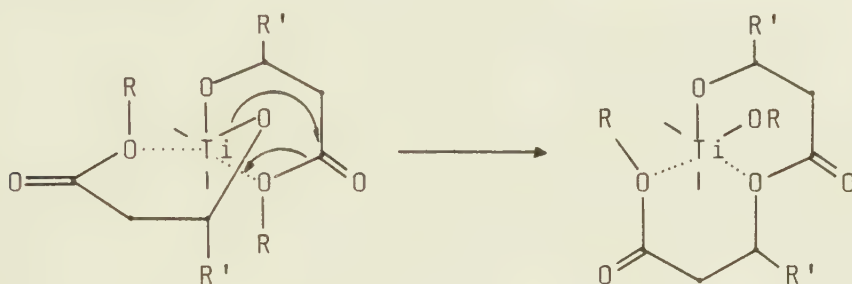


et d'acétone en présence d'un de tétraisopropoxyzirconium (cf. chap. 9.1.)

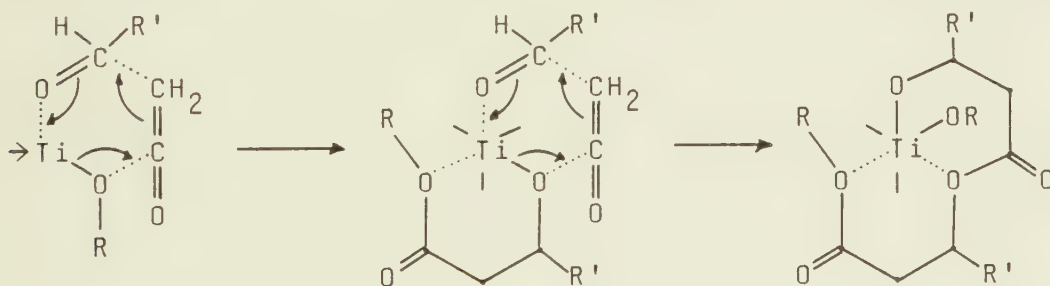
#### 4.5. RESUME ET CONCLUSIONS

L'étude de la formation de diesters lors de réactions entre le cétène et un aldéhyde en présence d'un alcoolate de titane nous a permis de mettre en évidence deux mécanismes différents.

L'un concerne une transestérification très vraisemblablement intramoléculaire qui a lieu dans la sphère de coordination du titane, selon le schéma proposé par L. VUITEL & A.JACOT-GUILLARMOD <2> :



L'autre consiste en une seconde insertion de cétène et d'aldéhyde, selon le même processus conduisant aux HE :



Dans les conditions normales de synthèse de HE, nous pensons que la deuxième voie aboutissant aux diesters est préférentielle, car nous avons constaté que le taux de transformation de HE en diester, par transestérification intramoléculaire, dépend du temps de réaction. En effet, pour parvenir à un taux de conversion de deux HE en un diester, il faut maintenir la réaction pendant plus de 24 heures alors qu'une réaction normale de synthèse de HE s'effectue en une à deux heures, temps tout à fait insuffisant pour obtenir une bonne transestérification.



Ainsi, un mélange réactionnel non-hydrolysé que nous avons laissé pendant deux mois à température ambiante révèle, lors de l'analyse, qu'il contient plus de diester qu'un échantillon prélevé et analysé immédiatement après l'addition de cétène.

Le comportement particulier des cétones, lesquelles n'ont jamais conduit au diester, sauf lors de l'emploi d'alcoolate de zirconium, suggère que la double insertion ne peut avoir lieu pour des raisons stériques.

Toutefois, une réaction de transestérification pourrait être envisageable pour autant que le temps de réaction soit prolongé suffisamment longtemps. En effet, la contrainte stérique n'est pas aussi évidente. Cette question mérite attention.



## CHAPITRE 5      E S T E R S   A C E T Y L E S

---

### ETUDE DU MECANISME DE FORMATION

---

#### DE BETA-HYDROXYESTERS ET DE DIESTERS ACETYLES

---

La présence de HE et de diesters acétylés dans les produits de réactions mettant en jeu le cétène, un composé carbonylé et un alcoolate de titane peut s'expliquer globalement de deux façons :

- acétylation lors de l'hydrolyse par l'excès de cétène dans le milieu réactionnel.
- insertion de cétène dans la liaison Ti-O-HE.

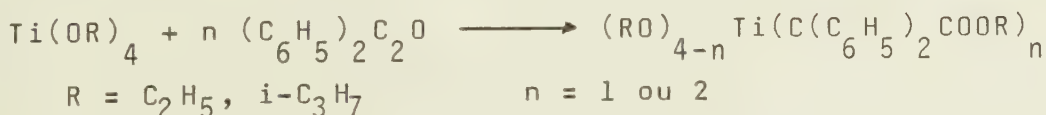
Très rapidement, nous avons dû écarter la première hypothèse, car si l'on procède à une concentration sous vide du milieu réactionnel avant hydrolyse, de façon à éliminer toute trace de cétène, on constate toujours la présence de ces dérivés acétylés.

L'insertion de cétène dans la liaison Ti-O a en revanche retenu toute notre attention, car la littérature cite de tels exemples (cf. chap. 2).

Cette insertion paraît devoir procéder selon deux mécanismes, à savoir la formation de O-dérivé (I), comme dans le cas d'un alcoolate d'aluminium <9> :



La formation de C-dérivé a été aussi signalée, notamment avec les alcoolates de titane. Rappelons que C. BLANDY & D. GERVAIS <8> ont pu ainsi créer une liaison Ti-C lors de l'emploi de diphénylcétène :



Dans notre étude, nous avons procédé à l'insertion de cétène sur des alcoolates de titane auxquels préalablement, nous avons échangé des restes isopropoxyde par des restes HE :

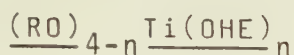




Dans ce cas, il nous a été possible d'étudier les produits d'insertion avant hydrolyse par spectroscopie RMN.

Par ailleurs, il nous a paru utile de réaliser les synthèses de HE en mettant en jeu des excès de cétène en vue de montrer la progression du taux d'acétylation.

### 5.1. ACTION DU CETENE SUR DES ALCOOLATES DE TITANE DU TYPE



Nous avons porté notre choix sur différents types de HE, à savoir ceux issus du butanal (essais 39 et 40), de l'acétone (essai 41) et de la pentanone-3 (essai 42). La réaction d'échange avec le tétraisopropoxytitane a été réalisée selon les conditions standard (cf. chap. 9.1.)

Le mélange réactionnel initial est coloré en jaune; l'intensité de la coloration augmente au fur et à mesure de l'introduction du cétène; coloration qui vire progressivement au rouge foncé et finalement au brun foncé.

Après hydrolyse, le mélange est analysé par CG en vue de déterminer le pourcentage de HE et de HE acétylé.

Les différents résultats obtenus figurent dans le Tableau 8.

TABLEAU 8

Action du cétène sur des alcoolates de titane du type  $(isoPrO)_{4-n}Ti(OHE)_n$ . Détermination des HE acétylés formés (% exprimés par rapport à la somme HE + HE acétylé isolés après réaction). Résultats en équivalent par rapport à  $Ti(OR)_4$ . Entre parenthèses figure la valeur de l'équivalent, exprimé en mmole.

| Essai | Bêta-hydroxyester                                     | [équ.] | Cétène<br>[équ.] | HE acétylé<br>(%) |
|-------|-------------------------------------------------------|--------|------------------|-------------------|
|       | Formule :                                             |        |                  |                   |
| 39    | PrCH(OH)CH <sub>2</sub> COOisoPr (67)                 | 1      | 1,7              | 24                |
| 40    | PrCH(OH)CH <sub>2</sub> COOisoPr (25)                 | 3      | 3                | 42                |
| 41    | (Me) <sub>2</sub> C(OH)CH <sub>2</sub> COOisoPr (25)  | 3      | 4,4              | 4                 |
| 42    | (Et) <sub>2</sub> C(OH)CH <sub>2</sub> COOisoPr (100) | 3,2    | 5                | 0                 |



#### 5.1.1. Remarques concernant la coloration du milieu réactionnel

Il convient de préciser que la coloration du milieu, lors de réactions de synthèse de HE, c'est-à-dire sans excès de cétène est jaune plus ou moins intense. La coloration brun-foncé, que nous observons lors d'un emploi d'un excès de cétène, provient probablement d'une polymérisation de celui-ci. De même, si l'on fait réagir le cétène avec un alcoolate de titane, le milieu prend la même coloration. Chose intéressante, dans ce cas, il ne nous a jamais été possible d'isoler, après hydrolyse, l'acétate d'alkyle.

Il est probable que l'insertion du cétène, donnant une polymérisation, soit plus aisée avec un alcoolate simple de titane qu'avec un alcoolate de titane auquel sont fixés des restes HE.

En regard des travaux d'insertion du diphénylcétène dans  $Ti(OR)_4$  <8>, nous devons conclure que ce cétène ne polymérise pas facilement.



### 5.1.2. Etude du milieu réactionnel par RMN

Dans le cadre de l'essai 40, les analyses par spectrométrie RMN du milieu, avant et après l'introduction du cétène, sont très révélatrices.

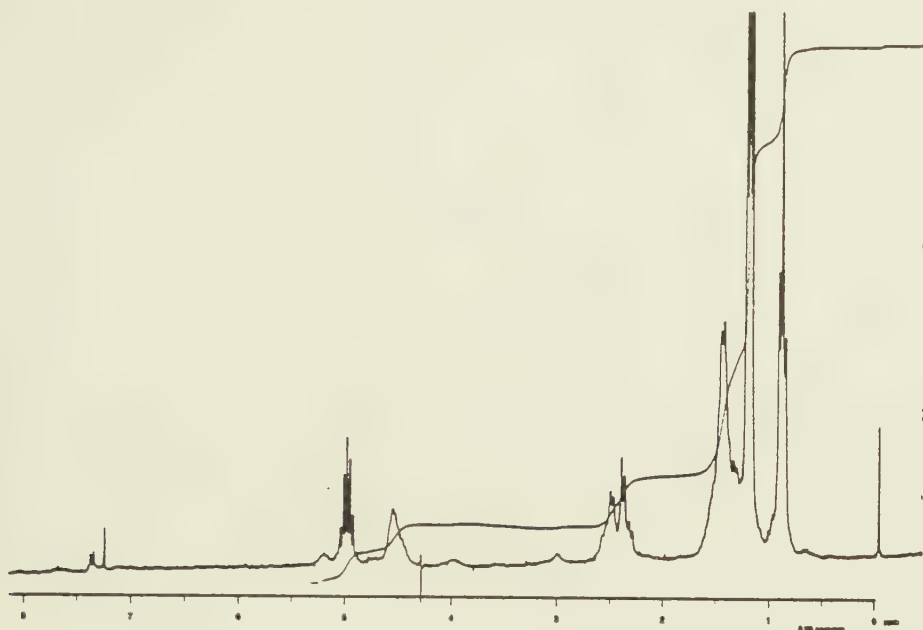


Figure 8 : Essai 40.1., 3 HE + Ti(OiPr)<sub>4</sub> (HE= PrCH(OH)CH<sub>2</sub>COOiC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)

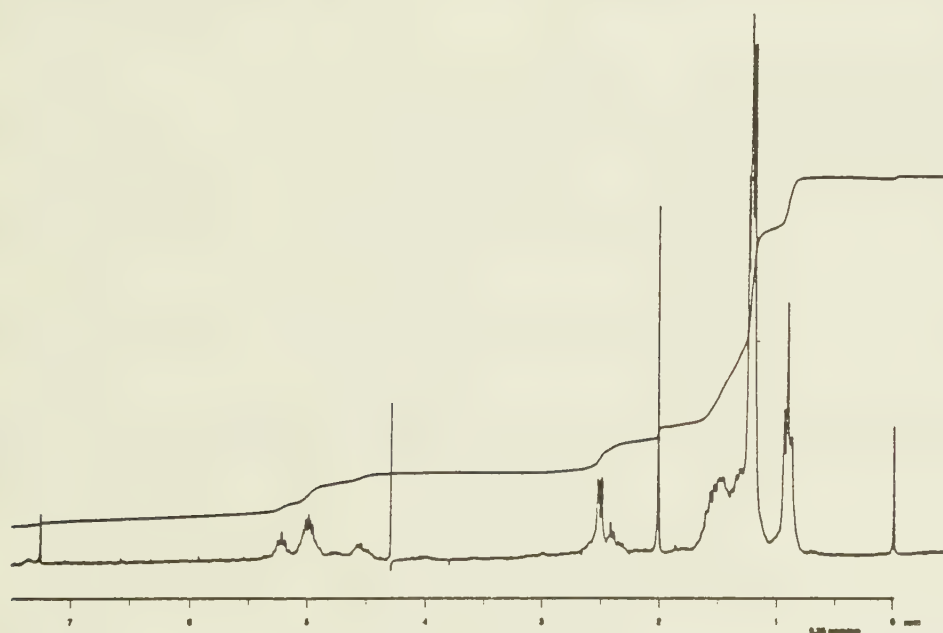
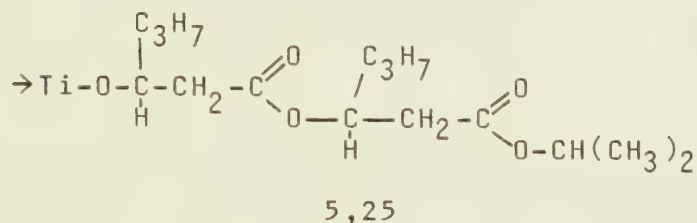
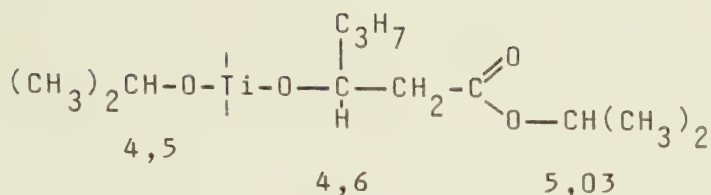


Figure 9 : Essai 40.2., (iPrO)<sub>4-n</sub>Ti(OHE)<sub>n</sub> + 3 H<sub>2</sub>C=O



## RAPPEL



Ainsi, le spectre réalisé avant l'addition de cétène est conforme à celui de l'essai 32.3. Le taux de substitution de l'alcoolate de titane par le HE est aussi de 2,5. Le signal à 4,6 ppm correspond au proton du carbone β qui est lié, par l'oxygène, au titane et celui à 5,25 ppm témoigne de la présence du diester. Le spectre nous apprend aussi que des restes alcoolates sont encore fixés au titane.

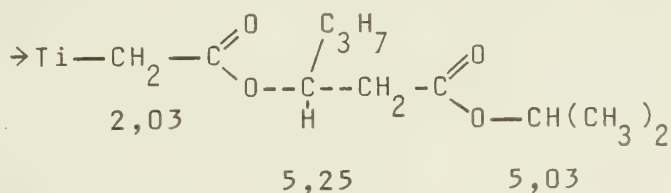
Après barbotage du cétène, le spectre initial se modifie considérablement. En effet, nous constatons la diminution du signal à 4,6 ppm, l'augmentation de celui à 5,25 ppm, le dédoublement <sup>12)</sup> des signaux à 5,03 ppm et l'apparition d'un singulet à 2,03 ppm.

La diminution du signal à 4,6 ppm nous indique que le taux de HE (ou diester) fixé au titane par l'oxygène diminue.

L'augmentation du signal à 5,25 ppm est provoquée par l'apparition d'un proton se trouvant dans un environnement semblable à celui si caractéristique du diester.

Le singulet à 2,03 ppm est généralement attribuable aux trois protons du méthyle des acétates.

Ces constatations nous conduisent à admettre que le cétène s'est inséré dans la liaison Ti-O et qu'ainsi, une liaison Ti-C est créée. Nous avons donc une structure du type :



<sup>12)</sup> Dû à un environnement différent dans le HE et le HE acétylé



La fréquence de résonance des protons du méthylène adjacent au titane relativement basse par rapport à ceux du méthylène d'un propionate (2,2 - 2,3 ppm) s'explique par le fait que le titane, moins électronégatif qu'un carbone, blinde les protons du méthylène par augmentation de la densité électronique sur le carbone <sup>13</sup>). La formation de liaison Ti-C explique également la couleur rouge du mélange réactionnel.

D'après le rapport des intégrales du spectre effectué après addition du cétène, nous pouvons estimer la proportion de produit acétylé par rapport à l'espèce non-acétylée par comparaison des spectres avant (40.1) et après addition du cétène (40.2).

En effet, nous pouvons admettre que la surface de l'intégrale du signal à 5,03 ppm correspond toujours à 2,5 protons (valeur déterminée sur la base du spectre avant addition).

TABLEAU 9

Aires d'intégration des signaux RMN permettant l'évaluation du pourcentage de HE acétylé par comparaison des spectres RMN de l'essai 40 (avant 40.1 et après addition de cétène 40.2).

| <div> Déplacement<br/>du signal<br/>ppm<br/>Spectre </div> | 5,25 | 5,03 | 4,6  | 2,03 | HE acétylé (%) |
|------------------------------------------------------------|------|------|------|------|----------------|
| 40.1 intégrale [mm]                                        | 1,75 | 8,5  | 12   | --   | --             |
| 40.1 nb de proton                                          | 0,5  | 2,5  | 3,6  | --   | --             |
| 40.2 intégrale [mm]                                        | 3    | 6    | 3,5  | 4    | --             |
| 40.2 nb de proton                                          | 1,25 | 2,5  | 1,46 | 1,67 | 38             |

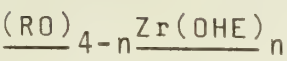
La valeur obtenue, quoique inférieure à celle déterminée par dosage par CG (42 %, cf. Tableau 8), est du même ordre de grandeur.

Le signal du proton de l'isopropoxyde fixé au titane s'étant aussi amenuisé, il y a également insertion de cétène à ce niveau là, probablement polymérisation (cf. chap. 5.1.1.)

13) E.M. MEYER <37> observe le même phénomène pour des composés tel que  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{-Ph})_4$  et  $(\text{RO})_{4-n}\text{Ti}(\text{CH}_2\text{-Ph})_n$ .



5.2. ACTION DU CETENE SUR DES ALCOOLATES DE ZIRCONIUM DU TYPE



Nous avons procédé à l'image des essais avec les alcoolates de titane, en mettant en jeu des alcoolates de zirconium. Toutefois, nous nous sommes limités à l'étude du HE issu de l'acétone et du cétène (essai 44) et du HE issu de l'acétone et du DMC (essai 45). Nos résultats figurent dans le Tableau 10 ci-après.

Dans le cas du titane, probablement en raison de facteurs stériques, nous avons vu que l'insertion de cétène était moindre avec des HE issus de cétones (essais 41 et 42).

La plus grande sphère de coordination du zirconium permet en revanche une bonne insertion (essai 44). Toutefois, l'encombrement stérique limite certainement l'insertion dans le cas d'un HE issu de l'acétone et du DMC (essai 45).

TABLEAU 10

Action du cétène sur des alcoolates de zirconium du type  $(RO)_{4-n}Zr(OHE)_n$ . Détermination des HE acétylés formés (% exprimés par rapport à la somme HE + HE acétylé isolés après réaction). Résultats en équivalent par rapport à  $Zr(OR)_4$  (valant respectivement 100 et 52 mmoles pour les essais 44 et 45 ).

| Essai | Bêta-hydroxyester                | [équ.] | cétène<br>[équ.] | HE acétylé<br>(%) |
|-------|----------------------------------|--------|------------------|-------------------|
|       | Formule :                        |        |                  |                   |
| 44    | $(CH_3)_2C(OH)CH_2COOisoPr$      | 3      | 4                | 30*               |
| 45    | $(CH_3)_2C(OH)C(CH_3)_2COOisoPr$ | 3      | 4,5              | <1                |

\*) mesuré sur le spectre RMN

Mentionnons que l'insertion du cétène est possible dans le cas du tétraisopropoxyzirconium lui-même, sans qu'il y ait polymérisation, comme dans le cas de l'alcoolate de titane.

En effet, le spectre RMN avant hydrolyse du mélange réactionnel (essai 43) révèle deux signaux apparaissant l'un à 5 ppm ( $-COO-\underline{CH}-(CH_3)_2$ ) et l'autre à 2,17 ppm spécifique de  $Zr-CH_2-COO-$ .

La réaction n'est certes pas quantitative. Le signal à 2,17 ppm disparaît lentement à l'hydrolyse montrant par là une certaine stabilité de la liaison Zr-C. Après l'hydrolyse, on peut mettre en évidence, par CG, l'acétate d'isopropyle.



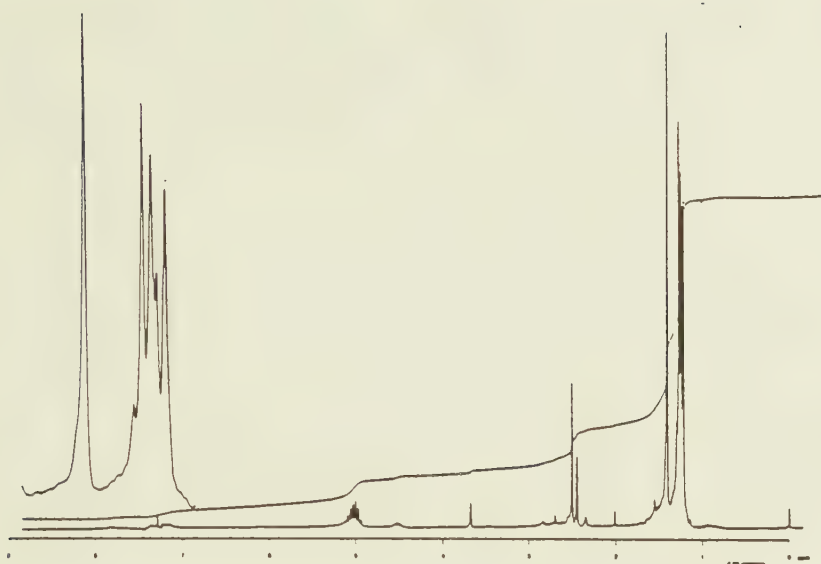


Figure 10 : Essai 38, 3 Me<sub>2</sub>CO + 4,4 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O + Ti(OiPr)<sub>4</sub>

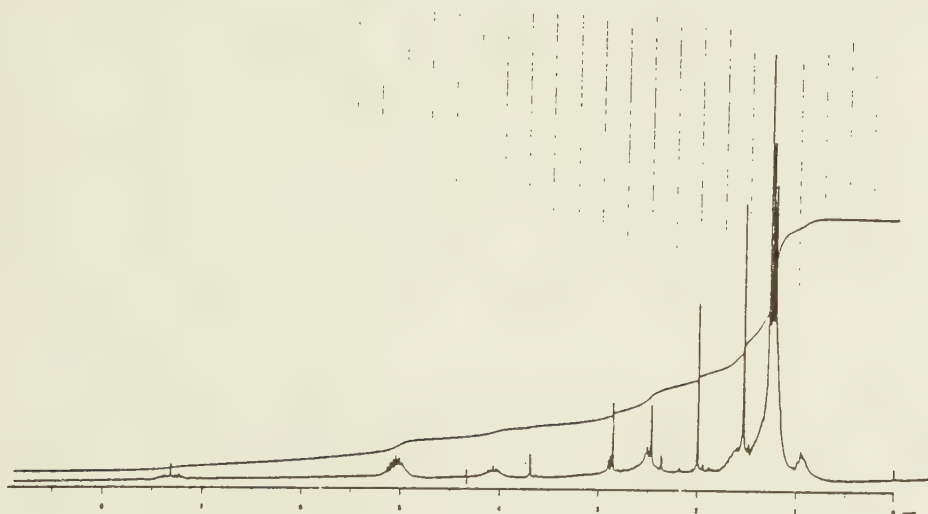


Figure 11 : Essai 44, (iPrO)Zr(OHE)<sub>3</sub> + 4 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O



Précisons encore que dans le spectre RMN du mélange réactionnel de l'essai 44 on observe le pic caractéristique à 2,03 ppm. L'intensité du singulet est très supérieure à celle observée lors de l'essai 38. Une estimation, par rapport au HE fixé directement au zirconium, nous suggère qu'environ un tiers du HE initial a été acétylé.

5.3. REACTION DU CETENE AVEC UN COMPOSE CARBONYLE EN  
PROPORTIONS DIVERSES PAR RAPPORT A L'ALCOOLATE DE TITANE

L'objectif consistait à suivre la progression du taux d'acétylation des HE au fur et à mesure de leur formation.

TABEAU 11

Pourcentages des espèces acétylées en fonction du nombre d'équivalents de composés carbonylés et de cétène utilisés en présence d'un équivalent de tétraisopropoxytitane. Les % sont exprimés par rapport aux composés non-acétylés.

| Essai | Ti(OR) <sub>4</sub><br>[mmole] | Composé carbonylé |        | Cétène<br>[équ.] | HE acétylé<br>(%) | Diesters acétylés<br>(%) |
|-------|--------------------------------|-------------------|--------|------------------|-------------------|--------------------------|
|       |                                | nom :             | [équ.] |                  |                   |                          |
| 36    | 200                            | butanal           | 1      | 1,25             | 5                 | 0                        |
| 37    | 100                            | butanal           | 3      | 3,5              | <1                | <1                       |
| 38    | 133                            | acétone           | 3      | 4,4              | <1                | 0                        |
| 46    | 100                            | butanal           | 6      | 7                | 29                | 20                       |
| 47    | 50                             | butanal           | 6      | 8                | 40                | 26                       |
| 48    | 83                             | éthanal           | 6      | 3                | 5                 | --                       |
| 49    | 50                             | propanal          | 7      | 7                | 43                | 31                       |

Les résultats <sup>14)</sup> obtenus (Tableau 11) appellent quelques commentaires.

En effet, la mise en jeu de 1,25 équivalent de cétène pour un de butanal (essai 36) et d'un équivalent de tétraisopropoxytitane donne, après hydrolyse, un taux de HE acétylé bien supérieur à celui rencontré lors d'essais effectués avec des quantités équimolaires de cétène et de butanal (essais 26 à 28).

14) Les réactions sont conduites de façon habituelle selon <2>.



L'emploi d'une plus forte proportion de butanal et de cétène par rapport à l'alcoolate de titane (essai 37) conduit à la double insertion menant au diester. Cela explique la faible acétylation du HE.

5.3.1. Evolution du pourcentage de HE acétylé en fonction du nombre d'équivalents de cétène introduits

Dans l'essai 46, pour un équivalent de  $Ti(OR)_4$ , nous avons engagé 6 équivalents de butanal et 7 de cétène.

Le mélange réactionnel, de jaune pâle qu'il est au début de la réaction, vire progressivement au brun lorsque le septième équivalent de cétène est introduit. Nous donnons ci-dessous la couleur du mélange en fonction du nombre d'équivalents de cétène ajouté :

| <u>Cétène équ.</u> | <u>Couleur</u> |
|--------------------|----------------|
| 0                  | incolore       |
| 1,8                | jaune          |
| 3,3                | jaune foncé    |
| 5,2                | orange         |
| 7                  | brun           |

Le passage de l'orange au brun est très rapide. En effet, quelques minutes (soit un dixième d'équivalent de cétène) sépare l'orange du brun, alors qu'il faut plusieurs heures (soit environ 6,5 équivalents de cétène) pour observer le passage d'incolore à orange. Quand le mélange réactionnel devient aussi brun, la réaction est stoppée.



Le spectre RMN du mélange réactionnel, avant hydrolyse, est comparé à celui de l'essai 28 (3 équivalents de cétène et de butanal pour un d'alcoolate de titane).

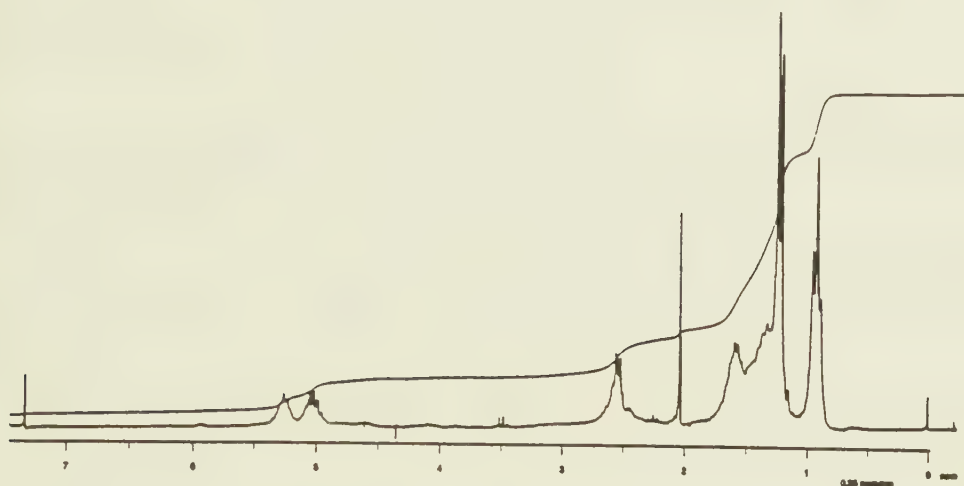


Figure 12 : Essai 46, 6 PrCHO + 7 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O + Ti(OiPr)<sub>4</sub>

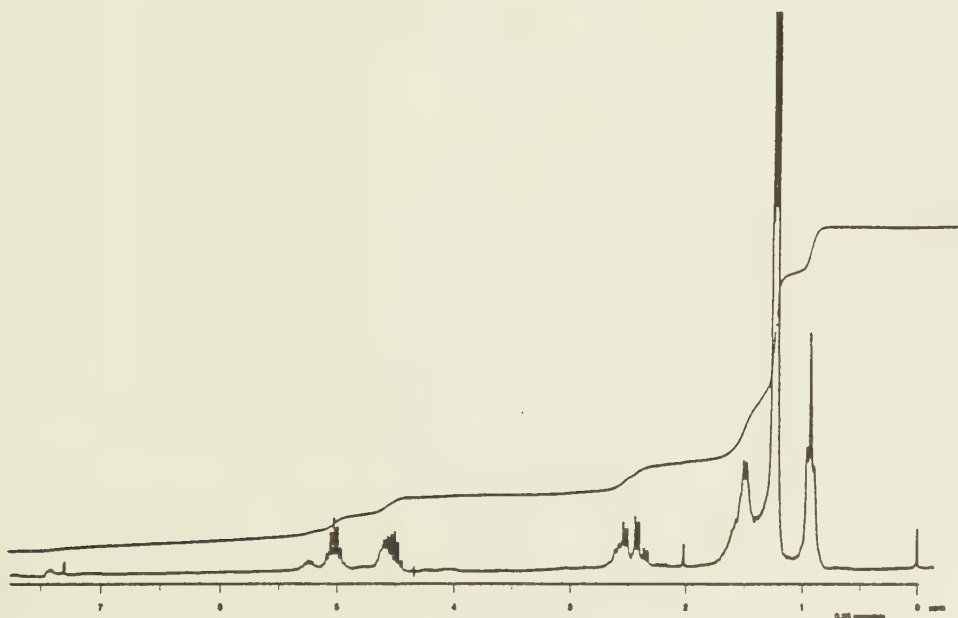


Figure 13 : Essai 28, 3 PrCHO + 3 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O + Ti(OiPr)<sub>4</sub>



Nous constatons que les signaux à 4,5 et 4,6 ppm ont presque totalement disparu sur le spectre 46. De plus, un doublet mal résolu apparaît à 2,03 ppm.

La raison de la disparition des deux signaux est due au fait que nous n'avons presque plus de HE fixé, par l'oxygène du carbone, au titane, ni de reste isopropoxyde. Le doublet à 2,03 ppm correspond aux protons du méthylène situé entre le titane et le groupe COO. L'intensité de ce dernier signal, comparé à celui présent à 2,55 ppm, nous permet d'estimer à environ 30 % la proportion d'acétylés.

Nous remarquons également que le signal à 5,25 ppm devient plus important. Nous en concluons que le HE acétylé est bien présent puisque le signal qui se trouvait à 4,6 ppm se voit déblindé à 5,25 ppm dans le HE acétylé.

De plus, il apparaît qu'il y a plus de diester, par rapport au HE, que lors de réactions ne mettant en jeu que trois équivalents de cétène et de butanal.



Au cours de l'essai 46, nous avons prélevé, toutes les heures, un échantillon du mélange réactionnel que nous avons analysé par CG après hydrolyse.

TABEAU 12

Pourcentage des espèces acétylées par rapport aux espèces non-acétylées en fonction du nombre d'équivalents de cétène ajoutés.

| Cétène ajouté<br>[équ.] | HE<br>(%) | HE acétylé<br>(%) | Diester<br>(%) | Diester<br>acétylé<br>(%) |
|-------------------------|-----------|-------------------|----------------|---------------------------|
| 1,8                     | 100       | 0                 | 100            | 0                         |
| 3,3                     | 97        | 3                 | 100            | 0                         |
| 5,2                     | 93        | 7                 | 100            | 0                         |
| 7                       | 71        | 29                | 80             | 20                        |

De ce tableau nous tirons les conclusions suivantes :

- le diester est déjà présent lors de la première mesure (5 % par rapport au HE)
- le HE acétylé n'est présent qu'à partir de l'addition de 3,3 équivalents de cétène
- après l'addition du troisième équivalent de cétène, la proportion d'acétylé augmente rapidement.

Selon le spectre RMN de l'essai 46, le taux de HE acétylé par rapport à l'espèce non-acétylée est plus élevé. En revanche, après hydrolyse, les proportions sont inversées. A celà, il y a plusieurs explications possibles :

- le HE fixé au titane subit des insertions multiples de composé carbonylé et de cétène qui conduisent aux tri- et tétraesters, ce qui expliquerait la faible intensité du signal à 4,6 ppm par rapport à celui à 5,25 ppm. Lors de l'hydrolyse acide, une partie de ces polyesters peuvent être saponifiés en HE et diester.
- lors de l'hydrolyse, l'espèce acétylée est partiellement saponifiée.
- lors de l'hydrolyse, l'espèce acétylée est transformée en "pyrone" (cf. chap.6).



Lors de chaque réaction réalisée avec un excès appréciable de cétène, nous obtenons un culot de distillation plus ou moins important contenant les polyesters cités ci-dessus qui ont la particularité de ne pas être analysables par CG et de plus, la "pyrone" est présente en grande quantité.

Par distillation, nous isolons 88 mmoles de HE et 35 mmoles de HE acétylé pour 100 mmoles d'alcoolate de titane engagées. Mais le HE est aussi contenu dans la fraction contenant la "pyrone".

### 5.3.2. Influence de la température du mélange réactionnel sur la formation de HE acétylé

Jusqu'alors, nous avons toujours effectué les réactions à température ambiante. En effet, l'échauffement du milieu réactionnel lors de l'addition du cétène (constaté lors de l'utilisation du toluène comme solvant) est compensé par l'évaporation de l'éther (solvant usuel), ainsi, la température reste constante et égale à 20°C environ.

L'essai 47 est réalisé en utilisant le cyclohexane comme solvant. Le ballon réactionnel est maintenu à 46°C au moyen d'un bain thermostatisé.

A six équivalents de butanal en présence d'un de tétraisopropoxytitane, nous ajoutons le cétène.

Contrairement aux réactions précédentes, le milieu réactionnel ne change pratiquement pas de couleur (jaune pâle) pendant l'addition des 4 premiers équivalents de cétène (à comparer à l'essai 46). C'est uniquement lors de l'addition du huitième équivalent que le mélange réactionnel vire au rouge-brun. A la fin de l'adjonction du cétène (8 équivalents), il devient très rapidement brun foncé

D'emblée nous constatons qu'il nous est ainsi possible d'introduire 8 équivalents de cétène au lieu des 7 que nous pouvions ajouter avant le début de la polymérisation du cétène lors de réactions effectuées à température ambiante.

Des prélèvements effectués en cours de réaction après addition de 4 et 8 équivalents de cétène donnent des résultats éloquentes.

En effet, l'analyse par CG du premier échantillon montre qu'il n'y a que 3 % de HE acétylé par rapport au HE. Le deuxième indique que la proportion d'acétylé est très grande, puisqu'il y en a 40 % pour 60 % de HE (comparaison avec les essais 39, 40 et 46).

La proportion de diester acétylé est de 26 % pour 74 % de diester. Ici également, le taux d'acétylé est élevé (comparaison avec l'essai 46)



En résumé, nous pouvons relever que l'augmentation de la température de réaction autorise l'adjonction de 8 équivalents de cétène, au lieu de 7 si la réaction est effectuée à température ambiante. Ceci permet donc d'augmenter le taux d'acétylation.

De plus, il semble qu'à une température de travail plus élevée, la formation de HE et de diester soit préférentielle lors de l'addition des 4 premiers équivalents de cétène. Ce n'est qu'ensuite que l'acétylation intervient de façon prépondérante.

Nous constatons également que le taux de formation de diester croît, puisque nous déterminons que le mélange réactionnel 47 en contient 0,67 équivalent pour un de HE. Cette proportion est la plus grande que nous ayons trouvée pour des réactions faisant intervenir le butanal et le tétraisopropoxytitane, réactions suivies immédiatement de l'hydrolyse.

#### 5.4. INFLUENCE DE L'ENCOMBREMENT STERIQUE SUR LA REACTION DE FORMATION DES ESPECES ACETYLEES

L'influence de l'encombrement stérique a déjà été évoqué à diverses reprises, notamment en ce qui concerne la formation du diester, que ce soit par le truchement de la transestérification ou de la double insertion.

Nous savons que le diester ne se forme qu'avec les aldéhydes; toutefois, à ce niveau encore on observe des différences, en relation avec l'encombrement de l'aldéhyde (cf. essais 32 et 33, chap. 4).

L'encombrement stérique lors de la réaction d'acétylation a déjà été démontré (cf. chap. 5.1.). La différence est nette entre un HE issu d'un aldéhyde tel que le butanal (essais 39 et 40) et des HE issus de cétone telles l'acétone et la pentanone-3 (essais 41 et 42).

De même, en augmentant la sphère de coordination du métal par l'utilisation d'alcoolate de zirconium, nous avons vu que le taux d'acétylation augmentait (cf. chap. 5.2., essai 44). Enfin, l'emploi de DMC limitait la réaction d'acétylation (essai 45).

L'encombrement stérique joue aussi un rôle en relation avec la nature de l'aldéhyde, même dans le cas d'aldéhydes non-ramifiés.

Lors de la préparation du HE mettant en jeu l'acétaldéhyde et le tétraisopropoxytitane, en présence de 4 équivalents de cétène, nous avons observé un taux d'acétylation plus élevé que lors de l'emploi de butanal dans des conditions identiques.



Avec le propanal, nous avons, par exemple, constaté que pour 3,1 équivalents de cétène, il y a déjà 10 % de HE acétylé, taux qui montait à 15 % pour 3,5 équivalents de cétène.

De toute évidence, l'encombrement stérique peut jouer un rôle. Toutefois, un défaut de composé carbonylé favoriserait l'acétylation. Ainsi, il convient de relever que l'acétaldéhyde et le propanal ont des points d'ébullition relativement peu élevés, respectivement 20° et 48°C. Il est donc pensable qu'une fraction de ces composés puisse être entraînée par le courant d'azote introduit dans le système et cela malgré une bonne condensation des vapeurs au moyen d'un réfrigérant maintenu à 10°C.

Afin d'éviter l'évaporation du composé carbonylé (propanal et acétaldéhyde), nous avons pris la précaution de refroidir le mélange réactionnel dans un bain de glace et d'alimenter le réfrigérant en alcool à 0°C.

Ainsi, dans le cas de l'acétaldéhyde (essai 48), avec seulement 3 équivalents de cétène, il y a déjà plus de HE que dans le cas du butanal après addition de 3,3 équivalents de cétène (essai 46, Tableau 12)

La comparaison est probante entre les essais conduits avec le propanal et le butanal (essais 49 et 46).

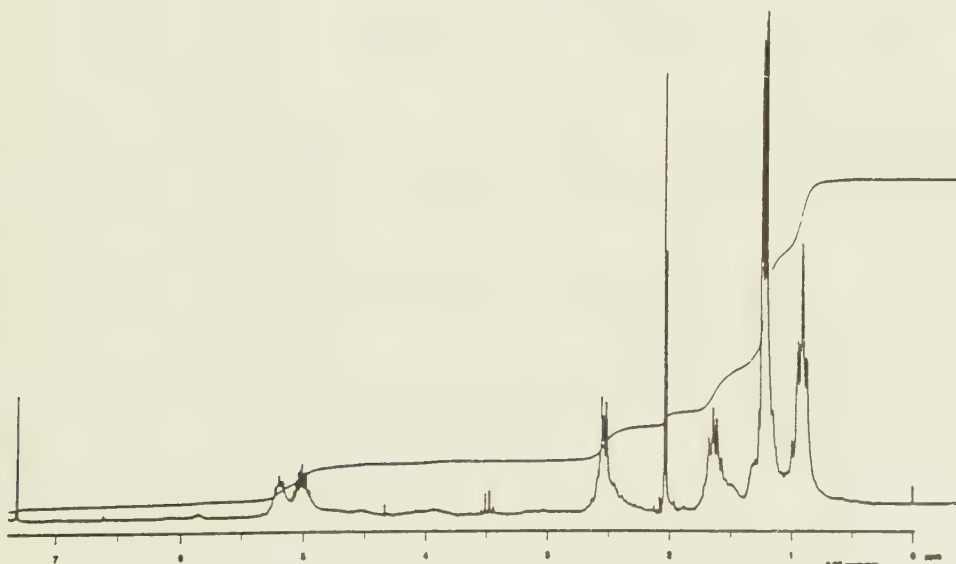
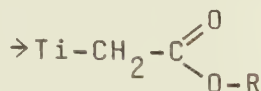


Figure 14 : Essai 49, 7 EtCHO + 7 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O + Ti(OiPr)<sub>4</sub>

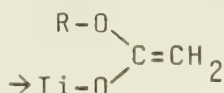


## 5.5. MECANISME DE L'INSERTION DU CETENE DANS LA LIAISON Ti-O

Les espèces acétylées proviennent donc d'une insertion subséquente de cétène dans la liaison Ti-OHE ou Ti-ODiester. L'insertion peut mener à deux espèces différentes : I et II,

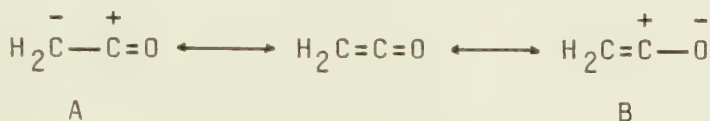


I

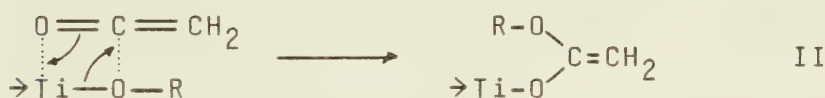
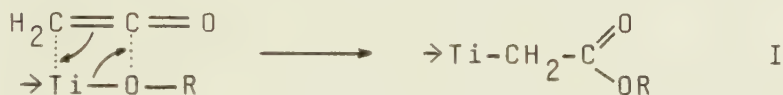


II

cela en fonction de la réactivité classique du cétène exprimée par les deux formes limites de résonance polarisées A et B :



Les espèces I et II seraient alors obtenues selon un transfert électronique à quatre centres :



T. MUKAIYAMA & coll. <9> proposent l'insertion conduisant au O-dérivé II lors de la réaction entre un alcoxyde d'aluminium et le cétène.

Pour certains composés du silicium <5>, on peut aboutir à l'isomérisation donnant un C-dérivé I.

Dans notre cas, nous avons certainement affaire à une insertion conduisant à une liaison Ti-C.

Les arguments suivants sont en faveur de cette hypothèse :

- Dans la structure II, il y a des protons vinyliques, qui en spectroscopie RMN, donnent un signal entre 3 et 4 ppm. Les spectres que nous avons décrits (cf. chap. 5.1.2.) ne présentent aucun signal dans cette région.



- En revanche, l'étude des spectres RMN (cf. chap. 5.1.2.) parlent en faveur de la création de la liaison Ti-C.
- Enfin, rappelons que C. BLANDY et D. GERVAIS <8> ont isolé un composé d'insertion du diphénylcétène dans la liaison Ti-O dont la structure comporte la liaison Ti-C.

Par hydrolyse au moyen de  $D_2SO_4/D_2O$ , nous avons obtenu les esters acétylés de type :



Les structures I et II doivent conduire à ce résultat.

## 5.6. RESUME

- Nos travaux nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Le cétène s'insère dans la liaison Ti-OHE ou Ti-ODiester en créant une liaison Ti-C.
- L'encombrement stérique dû au composé carbonylé influence cette insertion. Ainsi, cette dernière est moindre avec les cétones qu'avec les aldéhydes. On observe aussi des différences en relation avec la structure de l'aldéhyde.
- L'élévation de la température de réaction permet de fixer davantage de cétène, par là même d'augmenter le taux d'acétylation.
- Avec un aldéhyde, cas du butanal, on peut fixer sept équivalents de cétène. Les trois à quatre premiers servent à former le HE et le diester. Les suivants s'insèrent dans la liaison Ti-O. La limite entre les équivalents formant les esters et ceux s'insérant dépend de l'encombrement stérique du carbonylé. Pour un faible encombrement, cas de l'acétaldéhyde, l'acétylation commence déjà avant l'introduction de trois équivalents de cétène.
- Lors de l'hydrolyse acide, il est probable qu'une partie des espèces acétylées soit saponifiée en HE et en diester.
- L'excès de cétène, en présence de carbonylé, peut

15) analyse par couplage CG - SM



aussi, par polyinsertion, conduire aux esters plus lourds (polyesters).

Il nous paraît opportun, dans le cadre de ces commentaires, d'insister sur le fait que l'insertion de cétène dans un alcoolate de titane simple, par exemple le tétraisopropoxylate, n'a jamais été prouvée de façon tangible, Ainsi, nous n'avons en aucun cas, isolé l'acétate après hydrolyse. Nous avons attribué la forte coloration brune qui se produit au fur et à mesure de l'introduction de cétène, à la polymérisation de celui-ci.

En revanche, nous pensons que lorsque plusieurs positions ont été substituées par un HE, l'insertion au niveau des isopropoxydes est possible.

Cette hypothèse ressort de l'examen comparatif de nombreux spectres RMN de réactions faites avec des proportions différentes de composé carbonylé et de cétène. On observe en effet la disparition progressive du signal caractéristique du proton  $\text{Ti-O-CH-(CH}_3)_2$  à 4,5 ppm.

Rappelons en revanche que l'insertion de cétène dans un alcoolate de zirconium simple (isopropylate) a été prouvée, puisque nous avons pu mettre en évidence, l'acétate correspondant après hydrolyse.



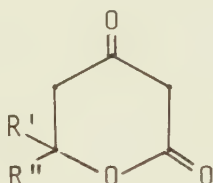
## CHAPITRE 6 " P Y R O N E S "

### ETUDE DU MECANISME DE LA FORMATION DES

#### ALKYL-6 DIHYDRO-5,6 PYRANNEDIONE-2,4

Comme nous l'avions précisé au début de ce mémoire (cf. chap. 3), la réaction de synthèse de HE décrite par L. VUITEL & A. JACOT-GUILLARMOD <1> <2>, bien que d'un haut rendement, est source d'autres produits dont le mode de formation mérite intérêt.

Il s'agit des esters acétylés dont nous venons d'expliquer la génèse et également des alkyl-6 dihydro-5,6 pyrannedione-2,4 :



R' et R'' étant les restes alkyles des composés carbonylés mis en jeu dans la réaction de synthèse de HE (R'' = H dans le cas des aldéhydes).

Cet hétérocycle est présent en faible quantité dans les conditions de synthèse normale de HE; souvent il ne peut être mis en évidence que par chromatographie en couche mince, ou encore grâce à son arôme particulier. Dans le meilleur des cas, lorsque cette "pyrone" est présente en quantité plus importante, elle cristallise dans certaines fractions de distillation, notamment celles contenant le diester.

En fait, nous avons pu isoler 3 "pyrones" différentes issues de réactions mettant en jeu soit l'acétone, soit l'acétaldéhyde ou encore le butanal. D'une manière générale, il n'est pas exclu qu'elles se forment avec d'autres carbonylés 16)

16) Actuellement un travail de thèse est entrepris à l'Université de Neuchâtel par A.Anwander visant à une meilleure connaissance de ces molécules



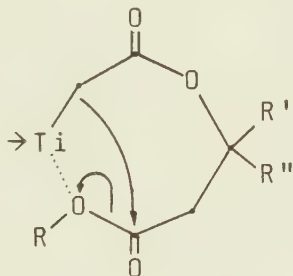
Notre objectif n'étant pas d'entreprendre une étude systématique des conditions de synthèse, nous voulions en revanche, comprendre le pourquoi de leur présence, en tentant de proposer le mécanisme de formation.

Les structures ont été déterminées par spectrométrie RMN et SM. Par ailleurs, nous avons entrepris la synthèse de l'une d'entre elles par une autre voie (cf. chap. 7.4.)

En considérant attentivement la structure, on constate qu'il s'agit de la lactone du  $\delta$ -hydroxy- $\beta$ -cétoester, molécule qui nous le verrons peut être obtenue par réaction du dicétène et de composés carbonylés en présence d'un alcoolate de titane (cf. aussi <40>).

La structure peut donc être aussi issue de deux molécules de cétène et d'un carbonylé, ou être encore issue d'un HE et d'une molécule de cétène.

Finalement il est logique d'imaginer une cyclisation par substitution  $A_{NDN}$  de l'organométallique obtenu par insertion de cétène dans la liaison Ti-OHE :



#### 6.1. REACTION ENTRE UN COMPOSE CARBONYLE ET LE CETENE EN PRESENCE D'ALCOOLATES DE TITANE

Une première constatation s'est imposée à partir de nos expériences :

un excès de cétène dissous dans le mélange réactionnel n'est pas responsable de la formation de la "pyrone" lors de l'hydrolyse, car celle-ci est présente même si l'excès de cétène a été éliminé, par évaporation sous vide partiel, des produits bruts avant cette hydrolyse. La seconde molécule de cétène nécessaire à la structure de la "pyrone" est donc liée au système.

Le Tableau 13 ci-après groupe quelques essais que nous avons entrepris et qui illustrent l'importance de cet apport de cétène puisque les meilleurs rendements en "pyrones" sont obtenus lors d'essais faisant intervenir un grand excès de cétène. Il en va donc de même que pour la formation des espèces acétylées.



TABLEAU 13

Tableau comparatif des différentes conditions conduisant aux "pyrones" à partir de réactions entre un composé carbonylé et le cétène en présence d'un équivalent d'alcoolate de titane. Le rendement en "pyrone" est exprimé par rapport à l'alcoxyde de titane engagé.

| Essai | Ti(OR) <sub>4</sub> |         | Composé carbonylé  |        | Cétène<br>[équ.] | "Pyrone"       |     |     |
|-------|---------------------|---------|--------------------|--------|------------------|----------------|-----|-----|
|       | R =                 | [mmole] | formule:           | [équ.] |                  | isolée<br>[mg] | CCM | (%) |
| 26    | iPr                 | 200     | PrCHO              | 1      | 1,25             | traces         |     | -   |
|       | iPr                 | 200     | PrCHO              | 1      | 1                | traces         |     | -   |
| 27    | iPr                 | 200     | PrCHO              | 2      | 2                | traces         |     | -   |
| 28    | iPr                 | 150     | PrCHO              | 3      | 3                | traces         |     | -   |
|       | iPr                 | 100     | PrCHO              | 3      | 3,5              | traces         |     | -   |
| 52    | iPr                 | 100     | Me <sub>2</sub> CO | 3      | 4,3              | 40             |     | 0,3 |
|       | iPr                 | 167     | Et <sub>2</sub> CO | 6      | 4                |                | +   | -   |
| 53    | iPr                 | 167     | MeCHO              | 6      | 4,3              | 440            |     | 2,1 |
| 54    | iPr                 | 167     | MeCHO              | 6      | 3,9              | 670            |     | 3,1 |
|       | iPr                 | 167     | EtCHO              | 6      | 3-7              |                | ++  | -   |
| 51    | iPr                 | 25      | PrCHO              | 6      | 7                | 950            |     | 24  |
| 57    | Et                  | 105     | PrCHO              | 6      | 7                |                | +   | -   |
| 58    | iPr                 | 100     | PrCHO              | 6      | 7                | 3500           |     | 22  |
| 59    | tBu                 | 100     | PrCHO              | 6      | 7                |                | +++ | -   |

\*) impossible d'isoler la "pyrone" par distillation

\*\*) mélange réactionnel indistillable

La comparaison des essais 51, 57 - 59 est intéressante à plus d'un point de vue.

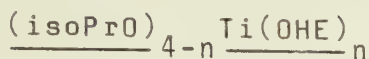
Tout d'abord, nous avons engagé un grand excès de cétène vis-à-vis du titanate et également un excès de butanal et nous obtenons une disparité très grande concernant le rendement en "pyrone". Alors qu'il ne s'en forme que des traces lors de la mise en jeu des tétraéthyltitanate et tétratertiobutyltitanate, les quantités isolées sont importantes lors de l'emploi du tetrakisopropoxytitanate.

Il y a donc influence très nette de la nature du reste alkyle de l'alcoxyde de titane sur la formation de "pyrone". Nous verrons que cette information sera très utile pour la compréhension du mécanisme de formation des "pyrones".

Lors des essais 57 - 59, nous avons procédé à une analyse par spectrométrie RMN des produits de réaction avant hydrolyse. Les spectres précisent que les quatre groupes alcoxydes ont réagi. Dans les mélanges 57 et 58 on peut distinguer des espèces acétylées. En revanche, les signaux caractéristiques de la "pyrone" sont absents.

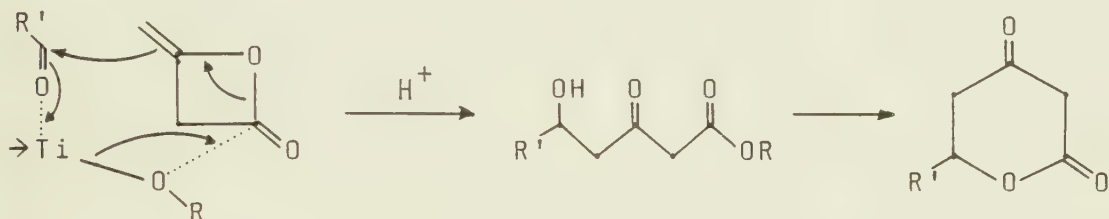


## 6.2. ACTION DE CETENE SUR DES COMPOSES DU TYPE



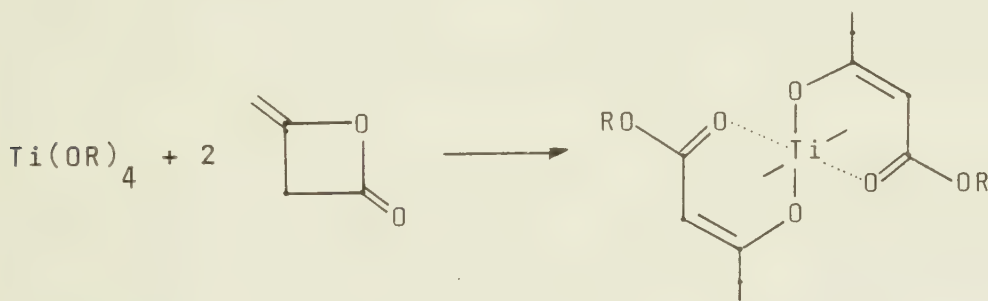
De même que nous avons démontré que l'insertion de cétène dans la liaison Ti-OHE menait à des esters acétylés, il était primordial de vérifier, si cette même insertion conduisait aussi finalement aux "pyrones".

Cette démonstration était de surcroît essentielle, car il fallait exclure l'hypothèse de la formation des "pyrones" comme étant le fruit d'une réaction mettant en présence du dicétène et le composé carbonylé, selon le schéma suivant :



Le dicétène pouvant provenir, soit d'une dimérisation du cétène in situ, ou encore être contenu dans le cétène lui-même, qui rappelons-le a été préparé par pyrolyse du dicétène (cf. chap. 9.10.).

Cette hypothèse était à priori peu probable, car nous n'avions jamais mis en évidence dans nos produits de réaction, de l'ester acétylacétique, provenant de la réactivité préférentielle entre le dicétène et l'alcoolate de titane :



Nos essais ont été conduits en procédant aux réactions d'échange entre le tétraisopropoxytitane et un HE de façon à substituer 1 à 4 restes isopropoxyde. Les HE étudiés proviennent de synthèses dont les carbonylés sont : le butanal, l'acétone et la diéthylcétone. Le cétène a été introduit en proportion variable.



TABLEAU 14

Tableau des différentes conditions conduisant aux "pyrones" par action du cétène sur des composés du type  $(\text{isoPrO})_{4-n}\text{Ti}(\text{OHE})_n$  (un équivalent). Le rendement en "pyrone" est exprimé par rapport à l'alcoxyde de titane engagé. (Les quantités d'alcoolate de titane utilisées sont comprises entre 50 et 100 mmoles).

| Essai | Bêta-hydroxyester                                          |        | Cétène<br>[équ.] | "Pyrone"       |     |     |
|-------|------------------------------------------------------------|--------|------------------|----------------|-----|-----|
|       | formule :                                                  | [équ.] |                  | isolée<br>[mg] | CCM | (%) |
| 55    | $\text{PrCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOisoPr}$         | 1      | 4,4              | 30             |     | 0,4 |
| 56    | $\text{PrCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOisoPr}$         | 4      | 4,4              | 270            |     | 3,5 |
|       | $\text{PrCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOisoPr}$         | 1      | 1,7              | 95             |     | 0,9 |
|       | $\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOisoPr}$ | 1-4    | 4,4              |                | +   | --- |
|       | $\text{Et}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOisoPr}$ | 4      | 5                |                | +   | --- |

Il y a formation de "pyrones". Dans le cas du HE provenant du butanal, la "pyrone" correspondante a été isolée et sa structure (RMN) a été confrontée avec un échantillon authentique. Avec les autres HE engagés, la présence de "pyrone" a été démontrée par CCM.

Il est à remarquer les faibles rendements obtenus par rapport à ceux que l'on obtenait par réaction directe :  
cétène + carbonylé (cf. Tableau 13).

A cet effet, il nous faut relever que la "pyrone" n'est pas à l'état libre dans le milieu réactionnel, elle se forme lors de l'hydrolyse et quel que soit le mécanisme de cyclisation (cf. chap. 6.3.). L'attaque électrophile du proton peut se produire sur plusieurs centres et amener la scission de la molécule.

Il est donc, dans l'ensemble, hasardeux de tirer trop de conclusions sur les rendements en "pyrones" observés, cela d'autant plus que nous n'avons pas un mode de séparation efficace. Nous utilisons en principe la distillation et obtenons la "pyrone" lorsque celle-ci veut bien cristalliser dans certaines fractions. Au cas où il n'y a pas cristallisation, la présence qualitative est démontrée par CCM.



### 6.3. PROPOSITION D'UN MECANISME

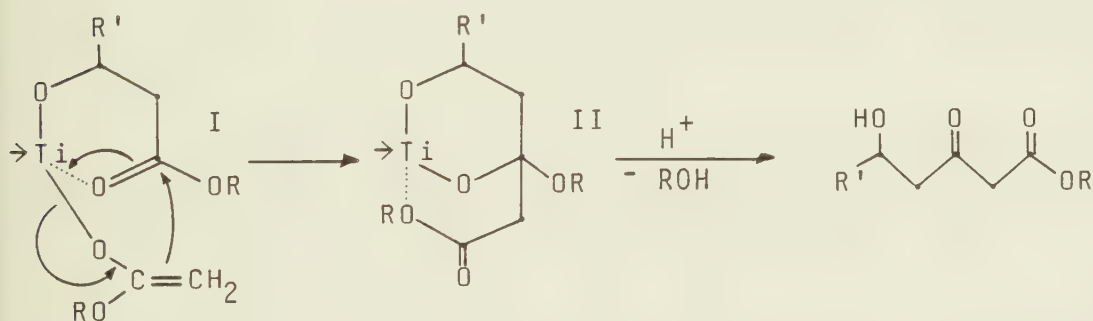
La réaction du cétène avec un composé carbonylé en présence d'un alcoolate de titane conduit donc essentiellement au HE. Certes, le diester peut se former en proportion appréciable mais seulement avec les aldéhydes.

Dans tous les cas, lorsqu'il y a excès de cétène, on assiste à la formation d'espèces acétylées et de "pyrones". Il apparaît toutefois, que les réactions conduisant à ces dernières substances sont des réactions subséquentes à la formation de HE.

L'insertion de cétène dans la liaison Ti-OHE se traduit par la création d'une liaison Ti-C, nous l'avons prouvé (cf. chap. 5). Il faut donc exclure un mécanisme faisant intervenir un dérivé vinyloxy, selon la proposition de T. MUKAIYAMA & coll. <9> pour un alcoolate d'aluminium :



En appliquant ce mécanisme pour un composé du type  $(\text{isoPrO})_{4-n}\text{Ti(OHE)}_n$  nous aboutirions au  $\delta$ -hydroxy- $\beta$ -cétoester, lequel donnerait la "pyrone" par lactonisation :

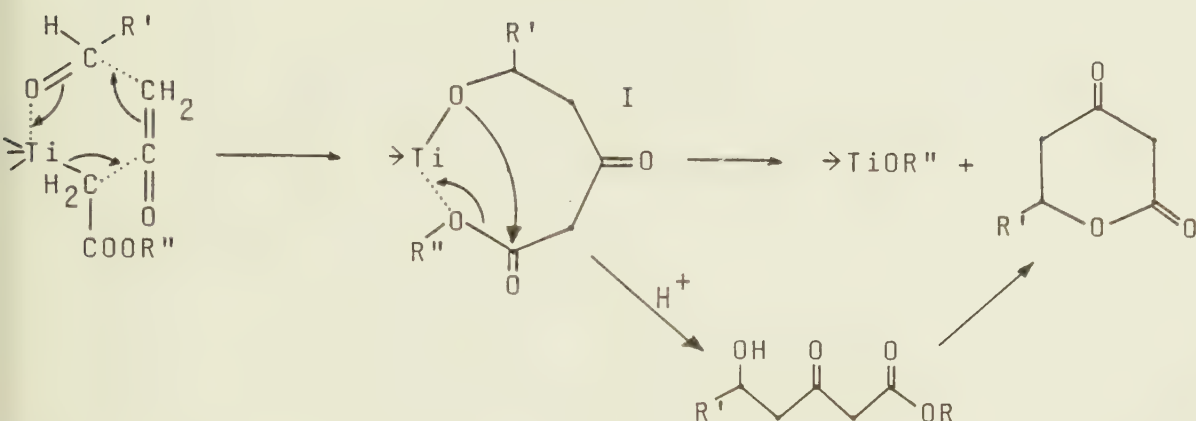


En son temps, nous avons déjà relevé que la fréquence de résonance des protons vinyliques de I est telle que nous devrions observer un signal entre 3 et 4 ppm sur les spectres RMN effectués avant hydrolyse. Or il n'y a aucun signal dans cette région. De plus, les protons du groupe méthylène situé entre le groupe ester et la fonction hémicétal de II présenteraient un déplacement chimique supérieur à 2,7 ppm. Un tel signal est également absent de nos spectres.

Il est aussi possible d'admettre, à priori, un mécanisme faisant intervenir l'insertion du composé carbonylé



et du cétène dans la liaison Ti-C d'une espèce acétylée selon le schéma suivant :



R'' = reste alkyle R de  
 $\text{Ti}(\text{OR})_4$  ou HE  
 ou Diester

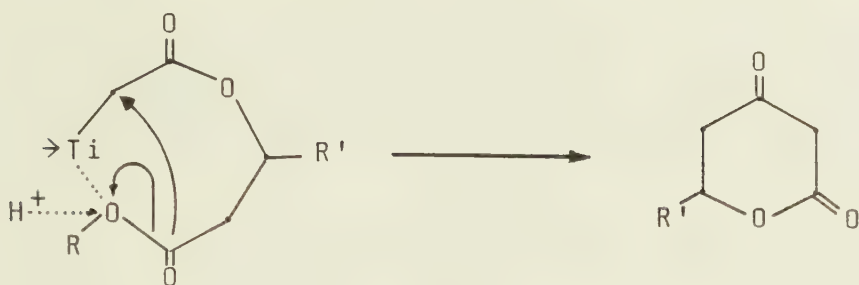
L'hydrolyse de I donne aussi un  $\delta$ -hydroxy- $\beta$ -cétoester qui subit alors la lactonisation en "pyrone". Le mécanisme ne tient pas compte du fait que nous obtenons aussi la "pyrone" par action du cétène uniquement, sur un composé du type  $(\text{isoPrO})_{4-n}\text{Ti}(\text{OHE})_n$ . De plus, les protons situés entre les deux fonctions carbonyle ont un déplacement chimique caractéristique (3,5 ppm) et en cas d'énolisation, nous aurions un signal entre 5,8 et 6,7 ppm. Nous n'observons pas là encore, de tels signaux avant hydrolyse.

Par ailleurs, il faut relever que si un tel mécanisme avait lieu, on observerait au fur et à mesure de son déroulement, la disparition du signal à 2,03 ppm correspondant à la liaison Ti-C. Or au contraire, au fur et à mesure de l'introduction de cétène, ce signal ne fait que croître.

Le mécanisme de la formation des "pyrones" qui correspond le mieux aux résultats de toutes les expériences que nous avons rapportées consiste en une cyclisation de l'organométallique qui est obtenue après insertion de cétène dans la liaison Ti-OHE ou Ti-ODiester.



Il s'agirait d'une substitution par transfert électronique concerté :



R = alkyle ou HE ou diester

Le mécanisme n'interviendrait que lors de l'hydrolyse du système, puisque la "pyrone" n'est jamais décelée dans le mélange réactionnel avant cette hydrolyse.

Nous pouvons imaginer notamment une protonation de l'alcoxyde de l'ester, ce qui expliquerait la différence de comportement selon le reste de l'alcoxyde de titane utilisé.

Certes, le rendement en "pyrone" ne s'explique pas toujours; toutefois on peut comprendre que dans le système à six centres, il y a plusieurs centres électrophiles capables de fixer le proton lors de l'hydrolyse. Dans ces éventualités, l'évolution de la réaction aboutirait à des scissions de la molécule avec formation du HE notamment.

Il est évident que l'attaque du proton peut se situer au niveau du carbone lié au titane ( $C\alpha$ ), réaction normale d'hydrolyse d'un organométallique, donnant alors le dérivé acétylé.

A ce sujet, il paraît surprenant que l'hydrolyse touche le reste alcoxyde avant le carbone, cela d'autant plus que les organotitanes sont connus pour leur instabilité. Elle est notoire pour le tétrabenzyltitane ou le tétracyclohexyltitane <37>. En revanche, n'oublions pas que le produit d'insertion du diphenylcétène dans la liaison Ti-OR est relativement stable <8>; il peut en être de même avec le composé d'insertion avec le cétène. Nous avons constaté, lors de l'hydrolyse d'un composé du type  $Zr-CH_2-COO$  (essai 43) que la réaction est lente.

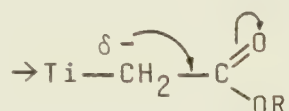
Lors de l'opération d'hydrolyse, nous avons forcément affaire à différentes réactions compétitives. Dans le cas d'un reste alcoxyde primaire, l'attaque du proton doit se faire surtout sur le carbone  $\alpha$  de l'organotitane plutôt que sur l'oxygène faiblement basique du reste alcoxyde. Dans le cas de l'isopropoxyde, on pourrait avoir l'inverse.



Nous devons aussi relever que la liaison Ti-C n'est que faiblement polarisée et de ce fait elle n'est pas un centre nucléophile puissant pour l'attaque par le proton.

De plus, le titane est relativement bien protégé de l'attaque des oxygènes de l'eau. Cela exclut une hydrolyse selon les schémas proposés pour les alcoolates de titane simples <39>, qui consiste en une attaque de l'oxygène sur l'atome de titane, suivie d'une élimination de l'alcool.

Enfin, si nous admettons une polarisation de la liaison Ti-C, la charge négative située sur le carbone est délocalisée sur le carbonyle voisin.



De toute évidence, le mécanisme que nous proposons mériterait une étude encore plus approfondie, notamment en comparant ce qui se passe avec les alcoolates de zirconium, où la polymérisation du cétène n'a pratiquement pas lieu. Il y aurait peut-être possibilité d'isoler, ou tout au moins de mieux caractériser, les espèces dans le milieu réactionnel.



## CHAPITRE 7      R E A C T I O N S   D I V E R S E S

Dans le cadre de notre recherche, nous avons été amené à entreprendre quelques réactions dont la portée est secondaire, mais que nous citons néanmoins ci-après.

### 7.1. REACTIONS ENTRE UN COMPOSE CARBONYLE ET LE CETENE EN PRESENCE DE $Ti(OisoPr)_4$ . OBTENTION DE TRI- ET TETRAESTERS

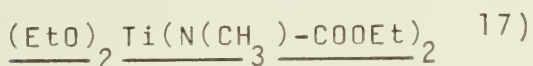
Précédemment, nous avons relevé, que par transestérification ou par insertions multiples, il nous était possible d'obtenir des polyesters de HE.

Lors de la mise en jeu du butanal et d'un excès de cétène, par rapport à l'alcoolate de titane (6 équivalents de composé carbonylé et 3,5 de cétène pour 1 d'alcoolate de titane), nous avons pu isoler par distillation le triester et le caractériser par RMN et IR (cf. chap. 9).

Le tétraester issu du propanal a pu être caractérisé, il constitue le culot de distillation des produits de réaction (cf. chap. 12).

Mais en règle générale, les polyesters ne sont pas isolables s'ils contiennent plus de 3 unités. Leur point d'ébullition est trop élevé.

### 7.2. REACTION ENTRE L'ACETONE ET LE CETENE EN PRESENCE DE BIS(N-METHYL ETHYLURETANO) DIETHOXYTITANE



Le composé du titane est préparé par l'addition de deux équivalents d'isocyanate de méthyle à un de tétraéthoxytitane. Nous ajoutons alors trois équivalents d'acétone et de cétène. Après hydrolyse, nous isolons 1,6 équivalent de HE correspondant, soit 53 % de rendement par rapport au cétène engagé.

17) F. BRUNNER, travail de diplôme <46>.



Nous obtenons également le carbamate et le N,N-diméthyl allophanate d'éthyle.

Malgré deux positions bloquées, le dérivé du titane est encore apte à coordonner les deux espèces réactives et à permettre le transfert électronique concerté.

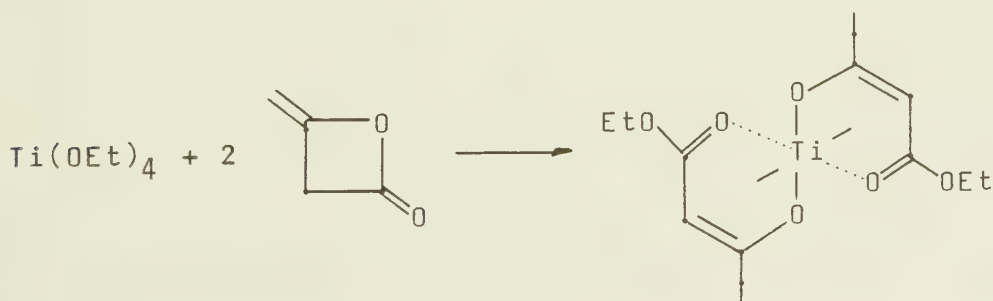
### 7.3. REACTION ENTRE UN COMPOSE CARBONYLE ET LE DICETENE EN PRESENCE D'ALCOOLATE DE TITANE

Nous avons entrepris une série de réactions par analogie à celles décrites par T. MUKAIYAMA & coll. <32> qui font réagir un aldéhyde et le dicétène en présence de  $\text{TiCl}_4$ . L'intermédiaire lié au titane est ensuite soumis à l'alcoolyse pour fournir un  $\delta$ -hydroxy- $\beta$ -cétoester<sup>18)</sup>. A la place de  $\text{TiCl}_4$ , nous utilisons un alcoolate de titane.

Ainsi, nous<sup>19)</sup> engageons, pour un équivalent d'isovaléraldéhyde, deux de tétraéthoxytitane et quatre de dicétène. Après réaction et hydrolyse à l'eau, nous isolons par chromatographie sur couche épaisse l'ester escompté à raison de 7 %. De plus, nous isolons également la "pyrone" correspondante (formée par décomposition et cyclisation de l'ester), mais en très faible quantité. Le mécanisme de formation correspondrait à celui décrit dans le chapitre 6.2.

Nous avons effectué d'autres réactions avec l'acétaldéhyde et le dicétène en présence de tétrabutoxytitane, suivies d'hydrolyses acides, sans jamais parvenir à isoler le HCE correspondant. Par contre, à chaque fois, nous avons obtenu la "pyrone" qui se forme par lactonisation de l'ester.

Il est probable que l'hydrolyse acide soit responsable de la formation de la "pyrone". De toute manière, les quantités isolées sont si faibles que nous devons admettre que la réaction principale est la chélation du titane par le dicétène selon :



18) que nous abrégeons par HCE

19) E. VANOLI, travail de diplôme <47>.



Les rendements que nous constatons lors de l'emploi d'un alcoolate de titane sont nettement inférieurs à ceux obtenus par T. MUKAIYAMA & coll. <32>. Ils s'expliquent par le caractère électrophile plus faible de l'atome de titane dans le cas d'un alcoxyde.

#### 7.4. REACTION ENTRE L'ACETONE ET LE DICETENE EN PRESENCE DE TETRAISOPROPOXYZIRCONIUM 20)

A un équivalent d'alcoolate de zirconium, nous en ajoutons quatre de dicétène et d'acétone. Après réaction, nous hydrolysons le mélange réactionnel. A la distillation, nous isolons la pyrone en bonne quantité. Le rendement est en effet de 22,5 % par rapport à l'alcoolate de zirconium et de 5,5 % par rapport au dicétène.

La plus grande sphère de coordination et le caractère plus basique de l'oxygène du carbonyle font que la réaction entre le dicétène et l'acétone est moins défavorisée que lors de l'emploi du titane. Le HCE n'a pu être isolé, mais cela est normal, car l'hydrolyse acide est trop drastique pour ce genre de composé. Nous pouvons imaginer un mécanisme semblable à celui proposé pour la formation de la "pyrone" (cf.chap.6.2.). Une étude systématique est en cours.

20) A. ANWANDER, travail de diplôme <48>.



## CHAPITRE 8 C O N C L U S I O N S

---

La réaction du cétène avec un composé carbonylé en présence d'un alcoolate de titane mène aux HE avec d'excellents rendements, et en cela, nos résultats sont en accord avec ceux de L. VUITEL & A. JACOT-GUILLARMOD <2>.

Nous avons pu montrer de surcroît que la méthode restait valable avec le diméthylcétène, où toutefois, les HE correspondants sont obtenus avec des rendements plus faibles. Dans ce cas, il n'y a pas formation des diesters observés lors de la réaction avec le cétène et les aldéhydes.

Par ailleurs, nous avons démontré que ces diesters pouvaient se former avec les cétones, mais lors de la mise en jeu d'alcoolate de zirconium en lieu et place d'alcoolate de titane.

Il a encore été prouvé que les diesters proviennent d'une transestérification mettant en jeu deux restes O-HE liés au titane. Toutefois, les diesters proviennent aussi, et cela est peut-être la voie préférentielle, par double insertion de cétène et de carbonylé dans la liaison Ti-O de l'alcoolate.

L'utilisation de cétène en excès se traduit par une insertion de celui-ci dans la liaison Ti-OHE, avec création d'une liaison Ti-C. A l'hydrolyse, on obtient de ce fait, les espèces acétylées (HE ou diester) ou encore, par cyclisation, des alkyl-6 dihydro-5,6 pyrannedione-2,4.

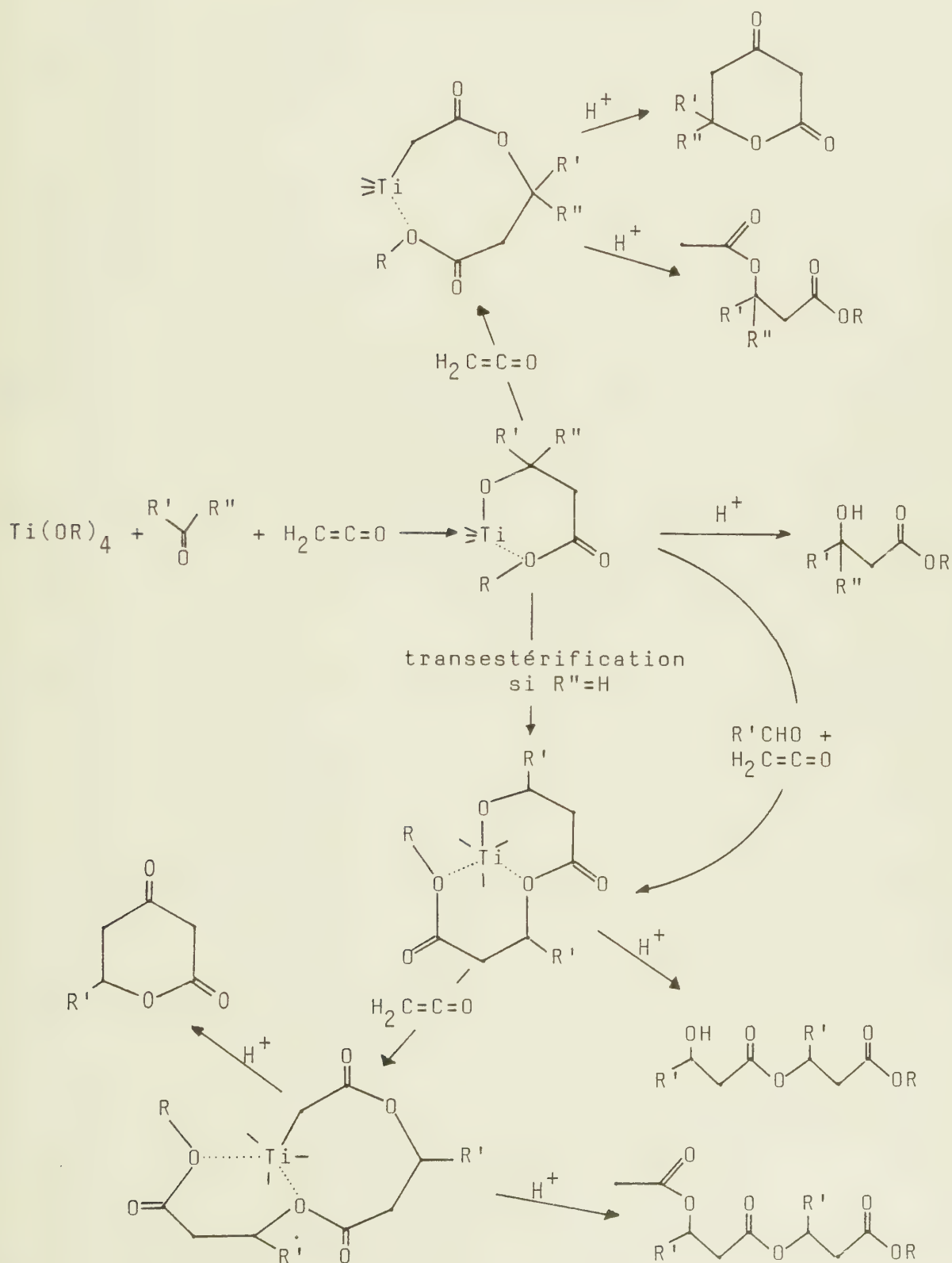
Cette dernière réaction est intéressante, car elle débouche sur un hétérocycle dont la synthèse est relativement peu aisée. Toutefois, nos rendements sont faibles, ils sont susceptibles d'être améliorés. Il y aurait lieu notamment d'utiliser des alcoolates de zirconium dont l'action catalytique de polymérisation du cétène est plus limitée que celles des alcoolates de titane.

La réaction du cétène avec un composé carbonylé dans la sphère de coordination d'un alcoxyde de titane peut être résumée dans le schéma de la page suivante.

Les mécanismes de réaction que nous proposons sont étayés par l'ensemble des faits que nous avons observés et également par des études spectroscopiques des produits de réaction avant hydrolyse ou distillation. Ces schémas peuvent être améliorés par d'autres observations qui pourraient être faites notamment dans une étude avec les alcoolates de zirconium.



SCHEMA GLOBAL DE LA REACTION DU CETENE AVEC LA FONCTION  
CARBONYLE EN PRESENCE DE  $Ti(OR)_4$





T R O I S I E M E     P A R T I E

A S P E C T S     E X P E R I M E N T A U X



### 9.1. ACTION DU CETENE SUR DES COMPOSES CARBONYLES EN PRESENCE D'ALCOXYDES DE TITANE OU DE ZIRCONIUM

---

Dans un ballon à trois cols préalablement séché et équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à spirale et d'un tube d'introduction de cétène, nous introduisons 250 ml de solvant anhydre (éther, cyclohexane, pentane, toluène ou tétrahydrofurane), 300 mmoles de composé carbonylé et 50 à 100 mmoles d'alcoolate de titane ou de zirconium.

Le cétène, produit par pyrolyse du dicétène, dont le débit horaire initial a été déterminé, est introduit directement par barbotage dans le mélange réactionnel, à température ambiante et sous vigoureuse agitation.

Le courant d'azote, entraînant le cétène, provoque l'évaporation du solvant qui se trouve condensé au niveau du réfrigérant. Ainsi, le milieu réactionnel est maintenu à température ambiante (sauf dans le cas de solvants lourds où elle peut s'élever à 40°C).

Chaque heure, le débit de cétène est mesuré.

Après addition, le mélange réactionnel est laissé pendant deux heures, à température ambiante, sous légère agitation. Il est alors refroidi à 0°C et hydrolysé par 50 à 150 ml d'acide sulfurique 10 % v/v sous agitation vigoureuse.

L'hydrolyse est achevée quand les deux phases sont parfaitement limpides.

La phase aqueuse est alors extraite à l'éther et les phases organiques réunies sont neutralisées avec une solution 5 % de  $\text{NaHCO}_3$  et séchées sur  $\text{MgSO}_4$  anhydre.

Le produit brut<sup>21)</sup> ainsi obtenu est alors concentré au bain-marie ("Rotavapor"), pesé et distillé après analyse par CG.

21) Produit brut que nous abrégeons par PB



## 9.2. ACTION DU DIMETHYLCETENE SUR DES COMPOSES CARBONYLES EN PRESENCE D'UN ALCOOLATE DE TITANE OU DE ZIRCONIUM

Le diméthylcétène préparé pendant la nuit et condensé à  $-50^{\circ}\text{C}$  dans une ampoule à brome thermostatisée est utilisé pur lors de l'addition.

Cette ampoule est transférée sur un des cols latéraux d'un ballon à trois cols, préalablement séché et équipé d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à spirale alimenté en alcool à  $-45^{\circ}\text{C}$ .

Le DMC (200 à 300 mmoles) est alors introduit, au goutte à goutte, en trois heures, sous agitation, dans le milieu réactionnel (300 ml d'éther anhydre, 300 mmoles de composé carbonylé et 50 mmoles d'alcoolate de titane ou de zirconium). Après addition, nous laissons encore réagir pendant trois heures.

Le mélange réactionnel est refroidi à  $0^{\circ}\text{C}$  et hydrolysé avec 100 ml d'acide sulfurique 10 % v/v. L'hydrolyse est très longue à se réaliser entièrement. Il faut laisser agir l'acide, sous agitation vigoureuse, pendant une heure ou plus. De plus, en début d'hydrolyse, le mélange réactionnel se prend en masse jaunâtre; il est alors indispensable d'introduire rapidement l'acide dilué.

Lorsque les deux phases sont limpides, la phase aqueuse est extraite à l'éther et les phases organiques réunies sont neutralisées avec une solution 5 % de  $\text{NaHCO}_3$ , puis séchées sur  $\text{MgSO}_4$  anhydre. Le PB est alors concentré au bain-marie, pesé, analysé par CG et distillé.

## 9.3. ACTION DU DICETENE SUR UN ALDEHYDE EN PRESENCE D'UN ALCOOLATE DE TITANE

Dans un ballon à trois cols préalablement séché, muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à spirale, nous introduisons les réactifs suivants :

- 200 ml d'éther anhydre
- 0,55 mole de  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$
- 24,1 g (0,28 mole) d'isovaléraldéhyde sec.



Le ballon est ensuite immergé dans un bain froid à  $-40^{\circ}\text{C}$  ("Kryomat").

Nous ajoutons alors, sous agitation, par l'ampoule à brome :

-92,4 g (1,1 mole) de dicétène.

Il est introduit de façon à maintenir la température du milieu réactionnel à  $-40^{\circ}\text{C}$ .

Ce dernier devient progressivement orangé. Nous laissons réagir pendant 24 heures.

Après hydrolyse à l'eau, extraction de la phase aqueuse à l'éther, les phases organiques sont séchées sur  $\text{MgSO}_4$  anhydre, puis concentrées. Le mélange de produits ainsi obtenu n'est pas purifiable par distillation.

Le  $\delta$ -hydroxy- $\beta$ -cétoester est isolé par chromatographie sur couche épaisse (silicagel 60; 1 mm; éluant : li-groïne(8)/AcOEt(2);  $R_F$  : 0,25 - 0,4).

La pyrannedione-2,4 correspondante est isolée par HPLC (phase stat.: LiChrosorb RD-8, éluant : MeOH - AcOH 5 % selon le programme: 40 % de MeOH/3', puis 60 %/15', puis 100 %/1') suivie d'un lavage par passage sur Sephadex LH 20.

#### 9.4. ACTION DU DICETENE SUR UN COMPOSE CARBONYLE EN PRESENCE D'UN ALCOOLATE DE ZIRCONIUM

Dans un ballon à trois cols préalablement séché, muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à spirale, nous introduisons :

-200 ml d'éther anhydre  
-11,6 g (0,2 mole) d'acétone  
-0,051 mole de  $\text{Zr}(\text{OisoPr})_4$  (sous forme de solution à 76 % dans le toluène).

Sous agitation vigoureuse, la solution étherée de dicétène (17 g (0,2 mole) dans 50 ml) est alors introduite. La réaction est très exothermique et porte le mélange réactionnel à ébullition. La vitesse introduction est choisie de façon à maintenir le reflux. Après addition, nous chauffons encore le milieu réactionnel à ébullition pendant trois heures.

Nous l'hydrolysons alors à froid ( $0^{\circ}\text{C}$ ) avec 150 ml de HCl 10 %. La phase aqueuse est extraite à l'éther et les phases organiques réunies sont neutralisées avec une solution 5 % de  $\text{NaHCO}_3$ , séchées sur  $\text{CaSO}_4$  anhydre et concentrées. Le PB est ensuite distillé.



Lorsque la réaction est effectuée avec un mélange équimolaire d'alcoolate et de chlorure de zirconium, il est indispensable de maintenir la température du mélange réactionnel à 0°C.

#### 9.5. SUBSTITUTION D'UN OU DES GROUPES ALCOXYDES D'UN ALCOOLATE DE TITANE OU DE ZIRCONIUM PAR UN BETA-HYDROXYESTER

Dans un ballon tubulé préalablement séché, nous introduisons l'alcoolate de titane (ou de zirconium) dont nous désirons substituer les groupes alcoxy. Le HE (autant d'équivalents que de restes à substituer) et 50 à 100 ml d'éther anhydre.

Dès que le mélange est réalisé, la solution se colore en jaune. Nous ajustons alors un réfrigérant à spirale au-dessus du ballon et, sous agitation magnétique, nous chauffons à reflux pendant 6 à 8 heures.

Après chauffage, le solvant et l'alcool libéré (par ex. l'isopropanol) sont distillés sous vide partiel (10 mm Hg).

Nous rajoutons alors de l'éther sec et le mélange réactionnel est à nouveau chauffé pendant 8 heures. Le solvant et l'alcool libéré sont éliminés. La série d'opérations est reprise une troisième fois. Pour terminer, nous établissons brièvement, un vide poussé (0,01 mm Hg), afin d'éliminer tout excès de réactifs.

Il est alors possible de prélever un échantillon de mélange réactionnel en vue d'analyse par RMN et IR.

Le nouvel alcoolate ainsi préparé est alors engagé, après solubilisation dans l'éther, dans une réaction ultérieure.

Ces alcoolates se présentent sous la forme de liquide jaune-orangé fortement visqueux. Ils sont assez stables dans le sens où aucune altération n'est observable, s'ils sont soumis, pendant quelques minutes, à l'action de l'air ambiant (par opposition aux alcoolates de titane simples).



## 9.6. SYNTHESE DU TETRATERTIOBUTOXYTITANE

La synthèse du tétratertiobutoxytitane ( $\text{Ti}(\text{OtBu})_4$ ) a été réalisée par analogie à la méthode décrite par R.C. MEHROTRA <46>. Elle repose sur le fait que les restes alcoxy d'un ester organique s'échangent avec les groupes alcoxy d'un alcoolate de métal selon l'équation :



Dans le but de favoriser l'échange, nous avons utilisé un excès d'ester. De plus, pour faciliter la séparation, par distillation, de l'ester initial du final, nous avons effectué la réaction dans le cyclohexane.

En effet, le cyclohexane forme un mélange azéotropique avec l'acétate d'isopropyle dont le point d'ébullition est de  $20^\circ\text{C}$  inférieur à celui de l'acétate de tertiobutyle.

Toutes les opérations ont lieu sous atmosphère sèche d'azote. Le tetraisopropoxytitane (0,1 mole) et l'acétate de tertiobutyle sec (1,3 mole) sont placés dans un ballon tubulé et chauffés à ébullition pendant 4 heures.

Nous ajoutons alors 100 ml de cyclohexane sec et nous équipons le ballon d'une colonne de distillation du type Widmer (hauteur de la colonne 15 cm). Le mélange azéotropique cyclohexane-acétate d'isopropyle distille en premier. Après 6 heures de distillation, le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant la nuit. Puis, l'ester final est à nouveau éliminé. Après 6 heures de distillation soigneuse, il n'y a plus d'acétate d'isopropyle.

Pendant toute l'opération, la composition du distillat est analysée par CG. Le nouvel alcoolate de titane est alors purifié par distillation sous vide partiel (10 mm Hg) des excès de réactifs. Le rendement, par rapport au titane engagé, est de 99,9 %.

Le mécanisme de cette transestérification est décrit par D.C. BRADLEY & coll. <47>.



## 9.7. SYNTHESE DU TETRAISOPROPOXYZIRCONIUM

La synthèse est menée par analogie à la méthode décrite par D.C. BRADLEY & coll. <48>. Elle consiste à substituer les chlorures de  $ZrCl_4$  par le reste alcoxy d'un alcool :



L'appareillage, préalablement séché, comprend un ballon à trois cols muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à spirale et d'un tube pour l'introduction de l'ammoniac. Nous plaçons dans le ballon :

- 180 g (3 moles) d'isopropanol sec (par chauffage à reflux sur Ca et distillation sous atmosphère sèche)
- 200 ml de toluène sec.

La solution est alors saturée en ammoniac sec (passage sur chaux sodée) par barbotage, sous agitation, pendant 90 minutes.

Dans un ballon tubulé sec, nous préparons une suspension de :

- 79 g (0,34 mole) de  $ZrCl_4$  dans 150 ml de toluène sec.

Elle est alors ajoutée à la solution saturée en ammoniac au moyen d'un pont de transfert (tube en teflon PTFE) par surpression d'azote sec.

La réaction est très violente et il est nécessaire de plonger le ballon dans un bain de glace. Très vite, le chlorhydrate d'ammonium précipite et donne une consistance pâteuse au mélange réactionnel. Après addition de la suspension, le milieu réactionnel est chauffé à ébullition, sous atmosphère d'azote et agitation vigoureuse, pendant 3 à 4 heures. L'excès d'ammoniac est ensuite chassé par un courant d'azote sec introduit sous le niveau du liquide.

A l'aide d'un cylindre de verre fritté (fritte plongeante), nous transvasons, par aspiration, le mélange réactionnel dans un ballon tubulé sec. Nous rajoutons 200 ml de toluène au gâteau de  $NH_4Cl$  et chauffons à ébullition. Le liquide est à nouveau transvasé au moyen du pont de transfert dans le ballon tubulé contenant déjà la solution d'alcoolate de zirconium.

L'excès de réactif et le solvant sont éliminés par distillation. Nous isolons alors un liquide visqueux. Nous y ajoutons 100 ml d'isopropanol sec, ce qui provoque la formation d'un précipité blanc ( $Zr(OisoPr)_4 \cdot isoPrOH$ ). Les dernières impuretés solides sont alors éliminées par filtration, à chaud, sur un disque de verre fritté.



A la masse de  $\text{Zr}(\text{OisoPr})_4 \cdot \text{isoPrOH}$ , nous ajoutons 200 ml de toluène sec et la solution ainsi obtenue est alors chauffée à  $120^\circ\text{C}$  afin d'éliminer par distillation, l'isopropanol de cristallisation. Lorsqu'il ne reste plus qu'un solide blanc, nous le soumettons encore à un vide partiel (0,1 mm Hg).

Finalement, nous isolons 80 g d'un solide blanc vitreux. L'alcoolate de zirconium est alors dissous dans du toluène et la concentration de cette solution est déterminée par RMN.

Le tétraéthoxyzirconium est préparé selon le même mode opératoire.

## 9.8. SYNTHESE DE LA TETRAMETHYL-2,2,4,4 CYCLOBUTADIONE-1,3

### (TMC)

La TMC est le précurseur du DMC. Sa préparation est effectuée selon la méthode décrite par L.L. MILLER et coll. <42> :



Dans un ballon à trois cols préalablement séché et équipé d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant à spirale et d'un agitateur mécanique, nous introduisons :

- 1 litre d'éther sec
- 344 g (3,4 moles) de triéthylamine séchée.

A cette solution vigoureusement agitée, nous ajoutons par l'ampoule à brome :

- 213 g (2 moles) de chlorure d'isobutyryle fraîchement distillé.

La vitesse d'introduction est telle qu'elle entretient un léger reflux. Une suspension blanche se forme ( $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ ). Plus l'addition du chlorure d'acide avance, et plus le mélange réactionnel jaunit (formation du DMC). Après réaction, nous laissons reposer, à température ambiante, pendant 15 jours.

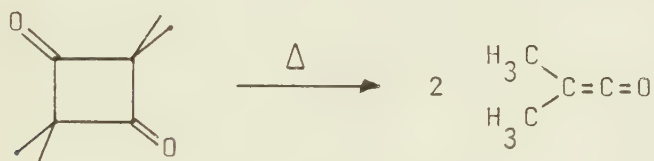


Le liquide surnageant est alors filtré par aspiration à travers un cylindre de verre fritté et concentré. La TMC (0,5 mole) précipite à froid (-20°C). La masse de chlorhydrate, contenant encore du dimère, est transférée dans un extracteur solide - liquide de Soxhlet et extraite à l'éther pendant plusieurs jours.

Le solide isolé après évaporation de l'éther est recristallisé dans la ligroïne. Le rendement global est de 70 %. Le DMC se présente sous la forme de cristaux blancs, stables et d'odeur agréable. Le point de fusion est de 115-116°C.

### 9.9. SYNTHESE DU DIMETHYLCETENE

Cette préparation est basée sur la pyrolyse de la TMC selon :



L'appareillage s'inspire de celui décrit par W.E. HANFORD & coll. <43>. Nous y avons apporté quelques modifications permettant d'obtenir le DMC exempt de TMC. Les vapeurs de TMC -introduite sous forme solide au fond de l'ampoule à DMC (3)- chauffées à 125°C et entraînées par le courant d'azote sec, viennent buter sur le doigt chauffant (4) porté à 650°C. Le DMC gazeux est ensuite entraîné par le courant de gaz inerte jusqu'à l'ampoule à brome (12) où il est condensé. Le DMC refroidi à -50°C se conserve parfaitement pendant au moins 12 heures.

Afin de retenir la TMC non-pyrolysée, nous avons placé un serpentín (6) refroidi à 10°C à la sortie de l'ampoule (3) où elle s'y solidifie.

Nous avons également placé un ballon (10) contenant une chicane et chauffé à 44°C pour piéger les hydrocarbures insaturés issus de la pyrolyse.

Le rendement en DMC par rapport à la TMC engagée est de 65 %. Il dépend essentiellement de deux facteurs, à savoir :

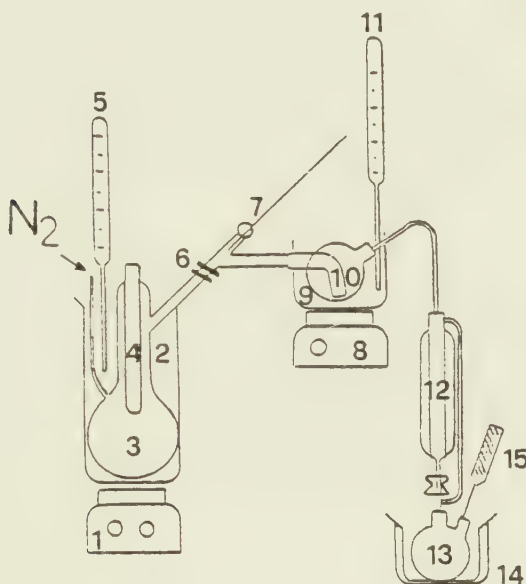
- du débit du gaz porteur. Si ce dernier est trop faible, le taux de conversion horaire diminue par dimérisation du monomère le long de l'appareillage. Si le débit est trop fort, la TMC est entraînée jusque dans l'ampoule à brome.

- de la température du doigt (4). En effet, une température trop basse ne permet pas un rendement de pyrolyse



optimun. Une température trop élevée provoque la formation d'hydrocarbures insaturés en  $C_6$  et  $C_7$  et de composés oxygénés. Ces produits secondaires sont piégés dans le ballon (10).

#### 9.9.1. Schéma du montage pour la synthèse du DMC



#### Légende :

- 1) agitateur magnétique chauffant relié au thermomètre (5)
- 2) bain d'huile thermostatisé à  $125^{\circ}\text{C}$
- 3) ampoule à DMC
- 4) doigt chauffant en quartz contenant un fil résistant, la température de travail est de  $650^{\circ}\text{C}$
- 5) thermomètre à contact réglé sur  $125^{\circ}\text{C}$
- 6) serpentin refroidi à l'eau courante
- 7) tige de verre montée sur rodage sphérique avec fermeture SVL permettant de décoller la TMC cristallisée au niveau du serpentin
- 8) plaque chauffante reliée au thermomètre (11)
- 9) bain d'eau thermostatisé à  $44^{\circ}\text{C}$
- 10) piège
- 11) thermomètre à contact réglé sur  $44^{\circ}\text{C}$
- 13) piège à  $0^{\circ}\text{C}$
- 14) Dewar contenant un mélange eau-glace
- 15) fermeture à silicagel



### 9.9.2. Dosage du DMC

Nous avons d'abord tenté de déterminer le débit horaire de DMC gazeux par barbotage dans une solution de NaOH 2 N. La réaction d'hydrolyse étant trop lente, nous avons abandonné cette méthode. L'utilisation du DMC gazeux est avantageuse dans la mesure où il peut être engagé directement.

Nous avons alors décidé de condenser le DMC dans une ampoule à brome graduée réfrigérée à  $-50^{\circ}\text{C}$ . Connaissant la densité ( $0,83 \text{ g/cm}^3$ ), il nous est possible de déterminer la quantité introduite. De plus, grâce aux différents dispositifs installés sur l'appareillage, les produits secondaires ne parviennent plus dans le mélange réactionnel.

### 9.9.3. Dosage de la pureté du DMC

Le DMC est dosé selon la méthode décrite par C.W. SMITH & coll. <44>. Elle consiste à préparer une solution de DMC environ 1 M dans l'acétate d'éthyle, puis de titrer un prélèvement, à  $0^{\circ}\text{C}$ , par NaOH 0,1 N. Nous obtenons ainsi une pureté de 95 %. Mais la méthode est malpratique, car la phénolphthaleïne ne vire pas franchement à la température de travail.

## 9.10. SYNTHÈSE DU CETÈNE

Cette préparation est basée sur la pyrolyse du dicétène. La méthode est décrite dans la littérature <45> :



Six heures avant le début de la réaction, le four (3) est enclenché et un léger courant d'azote est établi afin de purger le montage.

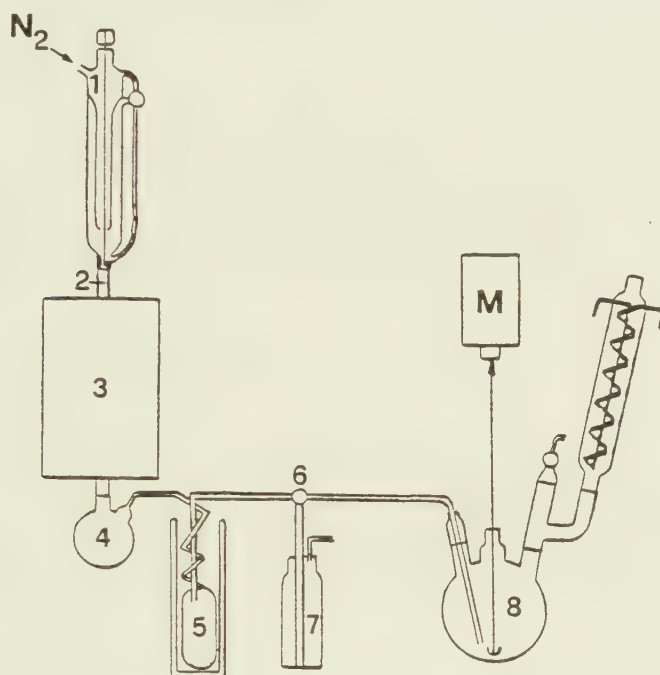
Le dicétène est ensuite introduit dans l'ampoule à brome (1). Le débit du gaz porteur est ajusté de telle façon qu'aucune fumée n'apparaisse à la sortie du piège (5). Le débit du dicétène est alors réglé pour obtenir un goutte-à-goutte de l'ordre de une goutte toutes les 3 à 4 secondes. Lorsqu'il est stable, nous mesurons le débit horaire de cétène en le faisant barboter, pendant 5 minutes, dans 50 ml de NaOH 2 N contenus dans le flacon (7). Par titration de 10 ml de la solution ainsi obtenue, par HCl 2 N, nous trouvons le débit.

A raison d'une goutte toute les 3 secondes, il est possible de produire 275 mmoles de cétène/heure. Comme le



goutte-à-goutte diminue au cours du temps, il est nécessaire de déterminer le débit de cétène toutes les heures. Une intégration de la courbe - débit de cétène en fonction du temps - permet une détermination précise de la quantité introduite.

#### 9.10.1. Schéma de l'appareillage pour la synthèse du cétène



#### Légende :

- 1) ampoule à brome à pointe
- 2) tube en "Supramex" (L=260 mm,  $\varnothing$  ext.=24 mm) garni sur 100 mm de cylindre de quartz (L=5 mm,  $\varnothing$  ext.=6 mm)
- 3) four électrique, chauffé à 600°C, support en terre réfractaire
- 4) piège à dicétène non-pyrolysé
- 5) piège à dicétène à -25°C
- 6) robinet trois voies
- 7) flacon laveur pour le dosage du cétène
- 8) ballon réactionnel



## CHAPITRE 10      P R O D U I T S   D E   D E P A R T

### 10.1. ALCOOLATES DE TITANE

Les alcoolates de titane, produits "FLUKA", sont distillés sous atmosphère inerte.  $Ti(OBu)_4$  ne peut être distillé, même sous vide poussé, il est donc utilisé sans autre traitement, sinon une élimination, sous vide partiel, du butanol qu'il contient.

Les alcoolates de titane sont des liquides (sauf le tétraméthoxy) incolores et sensibles à la lumière. Afin d'éviter le jaunissement des produits, nous les conservons à  $-30^{\circ}C$  à l'abri de la lumière. Les prélèvements sont effectués au moyen de pipettes jaugées purgées à l'azote sec.

### 10.2. COMPOSES CARBONYLES

La totalité des composés carbonylés sont des produits du commerce. Ils sont séchés sur un dessiccant approprié, puis distillés sous atmosphère inerte et conservés dans des ballons tubulés à l'abri de la lumière. Ils sont prélevés au moyen de pipettes jaugées purgées à l'azote sec.

### 10.3. DICETENE

Le dicétène, produit "LONZA", est distillé sous vide partiel ( $Eb. (^{\circ}C)/mm\ Hg$  : 60/68) et conservé dans un récipient en aluminium à  $5^{\circ}C$ . Il reste ainsi incolore pendant un mois.

### 10.4. DIMETHYLCETENE

Le diméthylcétène est préparé par pyrolyse. Ses constantes physiques sont les suivantes :

$Eb. (^{\circ}C)/mm\ Hg$  : 34/720; densité : 0,83 g/cc à  $0^{\circ}C$ ;  
indice de réfraction à  $20^{\circ}C$  : 1,4080.



## 10.5. SOLVANTS

Les solvants sont traités de manière habituelle. Les hydrocarbures et l'éther sont tout d'abord séchés sur un dessicant, puis sur sodium, distillés sur sodium sous atmosphère inerte et peu avant l'emploi, distillés une dernière fois sur  $\text{LiAlH}_4$  et sous atmosphère sèche d'azote. Ils sont conservés dans des ballons tubulés à l'abri de la lumière. Ils sont introduits dans le ballon réactionnel au moyen d'un pont de transfert (tube teflon PTFE) par surpression d'azote sec. Les solvants chlorés sont lavés à l'acide sulfurique concentré, puis neutralisés avec une solution de bicarbonate de Na et séchés sur  $\text{CaCl}_2$  anhydre. Avant l'utilisation, ils sont distillés sous atmosphère sèche et conservés à l'abri de la lumière.

Les alcools sont séchés par formation d'alcoolates de magnésium, puis distillés sous atmosphère sèche et conservés à l'abri de la lumière.



## CHAPITRE 11      A N A L Y S E S

### 11.1. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

L'analyse des mélanges réactionnels après hydrolyse est effectuée sur un appareil PERKIN-ELMER 990 avec un enregistreur PERKIN-ELMER 159. Nous utilisons une colonne SE 52 5 % de 4 mètres de long pour un diamètre intérieur de 1,7 mm. Les températures des blocs d'injection et de détection et du four sont adaptées aux particularités des substances analysées. La détection est réalisée par ionisation de flamme (FID).

### 11.2. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR PLAQUE

Cette technique est surtout utilisée pour mettre en évidence la présence de "pyrone".

Phase stationnaire : silicagel sur aluminium  
(Kieselgel 60 F<sub>254</sub> 0,2 mm, MERCK)

Eluant : toluène, acétate d'éthyle, méthanol, eau  
(40 : 40 : 16,5 : saturation)

R<sub>F</sub> : compris entre 0,4 et 0,55. Il dépend du reste alkyle de la "pyrone".

### 11.3. SPECTRES RMN, IR ET SM

Les spectres RMN ont été enregistrés soit sur un appareil HITACHI-PERKIN-ELMER "High resolution NMR spectrometer R-24B" (60 MHz), soit sur un appareil BRUCKER WP-200 (200 MHz), dans le CDCl<sub>3</sub> (STOHLER ISOTOPE CHEMICALS). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm ( $\delta$ ) par rapport au TMS. La préparation des échantillons pour des substances sensibles à l'air et à l'humidité est effectuée sous atmosphère inerte.

Les spectres infra-rouge sont enregistrés à partir de pastilles de KBr contenant environ 0,5 % de substance dans le cas des solides. Les liquides sont analysés par film capillaire entre deux pastilles de KBr. Les échantillons des substances sensibles à l'air et à l'humidité sont préparés sous atmosphère d'argon sec. L'appareil utilisé est un PERKIN-ELMER 521.

Les spectres de masse sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre HITACHI-PERKIN-ELMER-6L sous une tension de 70 eV par introduction directe ou à l'aide d'un chromatographe PERKIN-ELMER 900 qui lui est couplé.



## CHAPITRE 12      C O N S T A N T E S   P H Y S I Q U E S

### E T   R E L E V E S   D E S   S P E C T R E S

Dans les pages suivantes, se trouvent consignés les données spectrales et les constantes physiques des produits synthétisés et isolés purs pour autant qu'il n'aient déjà été décrits par L.VUITEL <1>.

Nous avons adopté les abréviations suivantes pour la multiplicité des signaux RMN :

s : singulet; d : doublet; t : triplet;  
m : multiplet.

Les constantes de couplage ne sont indiquées que si elles sont différentes des valeurs normales.

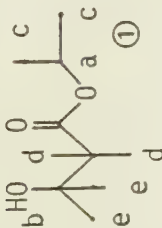
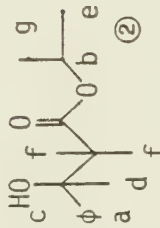
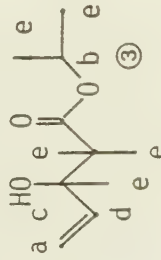
Il est évident que certains signaux classés comme multiplets sont parfaitement résolus (quadruplet, quintuplet, etc.).

Pour ce qui est des relevés des spectres IR, seules les bandes intenses et caractéristiques sont données.

En ce qui concerne le relevé des spectres de masse, seuls sont donnés les fragments les plus intenses et les plus significatifs.

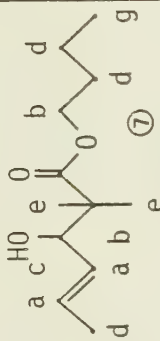
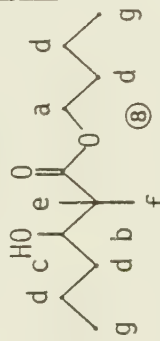
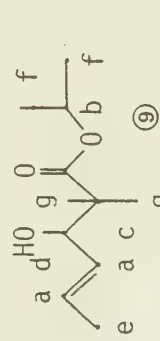
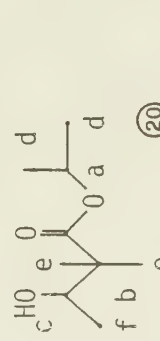
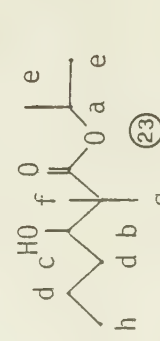


TABLEAU 15 Relevé des spectres RMN\* et IR et des constantes physiques de HE issus du DMC

|                                                                                       | a         | b         | c         | d         | e         | f         | g         | h         | $\nu_{\text{COO}}$<br>$\text{cm}^{-1}$ | $\nu_{\text{OH}}$<br>$\text{cm}^{-1}$ | $E_b$<br>( $^{\circ}\text{C}$ )/mm Hg | $n_D^{20}$ | $d_4^{22}$ |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------|
|    | 5,03<br>m | 3,70<br>s | 1,24<br>d | 1,15<br>s | 1,10<br>s |           |           |           | 1690<br>1727                           | 3505<br>3570                          | 77/10                                 | 1,4270     | 0,942      |
|    | 7,35<br>m | 4,98<br>m | 4,58<br>s | 1,60<br>s | 1,22<br>d | 1,17<br>s | 1,13<br>d |           | 1687<br>1705                           | 3470<br>3550                          | 97/.004                               | 1,4961     | 1,040      |
|    | 6,57<br>m | 5,02<br>m | 3,95<br>s | 1,95<br>m | 1,2-1,3   |           |           |           | 1693<br>1735                           | 3480<br>3555                          | 94/10                                 | 1,4496     | 0,951      |
|    | 5,27<br>m | 5,07<br>m | 3,78<br>s | 1,88<br>s | 1,67<br>s | 1,33<br>d | 1,28<br>s | 1,27<br>s | 1695<br>1730                           | 3490<br>3570                          | 60/0,05                               | 1,4488     | 0,939      |
|  | 4,30<br>s | 4,00<br>t | 2,22<br>s | 1,58<br>m | 1,32<br>s | 1,23<br>s | 0,93<br>t |           | 1717<br>1767                           | 3460<br>3590                          | 116/11                                | 1,4465     | 1,037      |

\*) Les conditions expérimentales sont données en pages 84 et 88. Les chiffres dans les cercles se réfèrent aux No des essais des tableaux 1 et 2.



|                                                                                      | a         | b         | c         | d         | e         | f         | g         | h         | $\nu_{\text{COO}}$ | $\nu_{\text{OH}}$ | $E_b$<br>( $^{\circ}\text{C}$ )/mm Hg | $n_D^{20}$ | $d_4^{22}$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------------|-------------------|---------------------------------------|------------|------------|
|   | 5,66<br>m | 4,13<br>m | 2,85<br>s | 1,54<br>m | 1,19<br>s | 0,96<br>t |           |           | 1707<br>1730       | 3565<br>3615      | 78/0,05                               | 1,4315     | 0,959      |
|   | 4,04<br>t | 3,53<br>t | 3,03<br>s | 1,45<br>m | 1,13<br>s | 1,10<br>s | 0,94<br>t |           | 1705<br>1728       | 3522<br>3570      | 65/0,02                               | 1,4408     | 0,942      |
|   | 5,66<br>m | 5,07<br>m | 4,13<br>m | 2,30<br>s | 1,54<br>d | 1,25<br>d | 1,18<br>s |           | 1695<br>1718       | 3520<br>3610      | 85/0,2                                | 1,4745     | -----      |
|   | 4,93<br>m | 3,83<br>m | 3,35<br>s | 1,20<br>d | 1,10<br>s | 1,02<br>d |           |           | -----              | -----             | 82/11                                 | 1,4478     | 0,964      |
|  | 4,92<br>m | 3,53<br>t | 2,98<br>s | 1,35<br>m | 1,20<br>d | 1,08<br>s | 1,07<br>s | 0,92<br>t | -----              | -----             | 47/0,05                               | 1,4325     | 0,936      |



## 12.1. REMARQUES A PROPOS DES SPECTRES RMN CONSIGNES DANS LE

TABLEAU 15

Les spectres des essais 3, 6, 7 et 9 ont été enregistrés sur un appareil VARIAN A 60 A dans  $\text{CDCl}_3$  à  $37^\circ\text{C}$ . L'échange par  $\text{D}_2\text{O}$  a été effectué systématiquement. Les autres spectres ont été réalisés sur un spectromètre HITACHI PERKIN ELMER R-24 B dans les mêmes conditions.

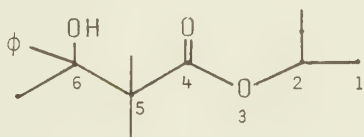
Les deux méthyles adjacents au groupe carbonyle de la fonction ester donnent, dans le cas de HE issus de cétones, un singulet. Par contre, ceux d'un HE issus de la réaction avec des aldéhydes, donnent chacun un signal.

L'un des restes méthyle est probablement soumis à l'influence de l'anisotropie du carbonyle et se trouve ainsi déblindé. La différence de déplacement chimique est toutefois très faible (0,01 à 0,03 ppm) et ne peut être observée, sur les expansions, que dans le cas de spectres ne présentant pas trop de signaux dans la région considérée.

Une autre constatation appuyant cette hypothèse réside dans le fait que le proton de l'hydroxyle donne un signal compris entre 2,3 et 4,6 ppm. Ce qui signifie qu'il n'est pas lié, par pont hydrogène, à l'oxygène du carbonyle. S'il l'était, il présenterait un signal entre 7 et 13 ppm <49>.

Les deux restes méthyle ne sont donc pas disposés symétriquement par rapport au carbonyle.

De plus, nous avons également constaté la non-équivalence des deux méthyles de l'isopropyle pour l'ester suivant :



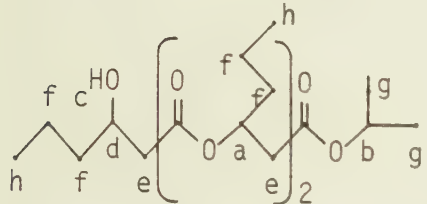
L. VUITEL, R. TABACCHI & A. JACOT-GUILLARMOD <50> avaient déjà constaté cette particularité pour l'homologue issu du cétène. Ils l'ont expliquée en admettant une sorte d'interaction intramoléculaire, entre un des groupes méthyle et le substituant benzénique en position 6, comparable à celle qui existe entre le benzène (solvant RMN) et le composé étudié par formation de complexes de collision <51>.



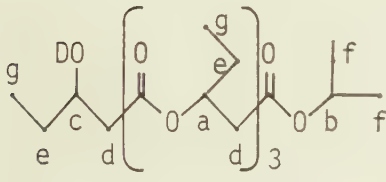
TABLEAU 16

Relevé des spectres RMN et IR et constantes physiques des esters préparés à partir de cétène et de dicétène.  
Relevé du spectre SM du diester mixte I.

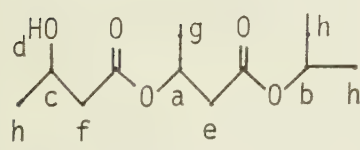
(cf. chapitre 7.1.)

|  |      |      |      |          |          |      |      | Eb/mm Hg : 156°/0.02 |            |
|----------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|----------|----------|------|------|----------------------|------------|
|                                                                                  |      |      |      |          |          |      |      | $n_D^{20}$           | : 1,4493   |
|                                                                                  |      |      |      |          |          |      |      | $d_4^{20}$           | : 1,4493   |
| a                                                                                | b    | c    | d    | e        | f        | g    | h    | $\nu_{COO}$          | $\nu_{OH}$ |
| 5,24                                                                             | 4,98 | 4,53 | 4,03 | 2,4-     | 1,3-     | 1,23 | 0,93 | 1735                 | 3500       |
| m                                                                                | m    | s    | m    | 2,6<br>m | 1,7<br>m | d    | t    |                      |            |

(cf. chapitre 7.1.)

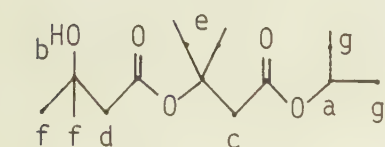
|  |      |      |           |      |      |      |  | Eb/mm Hg : >170°/0,01 |            |
|------------------------------------------------------------------------------------|------|------|-----------|------|------|------|--|-----------------------|------------|
|                                                                                    |      |      |           |      |      |      |  | $n_D^{20}$            | : 1,4596   |
|                                                                                    |      |      |           |      |      |      |  | $d_4^{20}$            | : --       |
| a                                                                                  | b    | c    | d         | e    | f    | g    |  | $\nu_{COO}$           | $\nu_{OH}$ |
| 5,24                                                                               | 5,03 | 3,96 | 2,46      | 1,65 | 1,24 | 0,93 |  | 1735                  | 3500       |
| m                                                                                  | m    | m    | -2,6<br>m | m    | d    | t    |  |                       |            |

(cf. chapitre 4.)

|  |      |      |      |      |      |      |      | Eb/mm Hg : 104°/0.2 |            |
|------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|---------------------|------------|
|                                                                                    |      |      |      |      |      |      |      | $n_D^{20}$          | : 1,4362   |
|                                                                                    |      |      |      |      |      |      |      | $d_4^{20}$          | : --       |
| a                                                                                  | b    | c    | d    | e    | f    | g    | h    | $\nu_{COO}$         | $\nu_{OH}$ |
| 5,35                                                                               | 5,03 | 4,21 | 3,28 | 2,56 | 2,44 | 1,33 | 1,24 | 1720                | 3500       |
| m                                                                                  | m    | m    | s    | m    | m    | d    | d    |                     |            |



(cf. chapitre 4.4.)



| a    | b   | c    | d    | e    | f   | g    |
|------|-----|------|------|------|-----|------|
| 5,03 | 4,0 | 2,85 | 2,43 | 1,55 | 1,3 | 1,22 |
| m    | s   | s    | s    | s    | s   | d    |

Eb/mm Hg : 80°/0,05

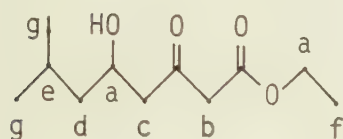
$n_D^{20}$  : 1,4425

$d_4^{20}$  : 1,020

$\nu_{\text{COO}}$   $\nu_{\text{OH}}$

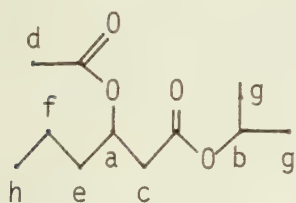
-- --

(cf. chapitre 7.3.)



| a   | b   | c   | d   | e   | f   | g   | $\nu_{\text{COO}}$ | $\nu_{\text{OH}}$ | $\nu_{\text{CO}}$ |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------------------|-------------------|-------------------|
| 4,2 | 3,5 | 2,5 | 2,9 | 1,8 | 1,5 | 1,3 | 1735               | 3400              | 1705              |
| m   | s   | m   | m   | m   | t   | d   |                    |                   |                   |

(cf. chapitre 5.)



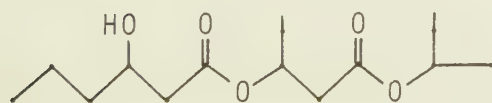
Eb/mm Hg : 81°/1,5

$n_D^{20}$  : 1,4237

$d_4^{20}$  : --

| a    | b    | c    | d    | e    | f    | g    | h    | $\nu_{\text{COO}}$ | $\nu_{\text{COO}}$ |
|------|------|------|------|------|------|------|------|--------------------|--------------------|
| 5,25 | 5,03 | 2,53 | 2,04 | 1,58 | 1,35 | 1,23 | 0,93 | 1753               | 1725               |
| m    | m    | m    | s    | m    | m    | d    | t    |                    |                    |

(cf. chapitre 4.3.)



| m/z  | 260 | 217 | 201 | 175 | 157 | 146 | 128 | 115 | 97 | 87  |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|
| I(%) | 5   | 71  | 71  | 75  | 83  | 75  | 71  | 83  | 88 | 100 |



# TABLEAU 17

Relevé des spectres RMN, IR et SM et constantes physiques des "pyrones".

Reproduction de spectres RMN 200 MHz (solvant :  $\text{CDCl}_3$ )

méthyl-6 dihydro-5,6 pyrannedione-2,4  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$  PM : 128

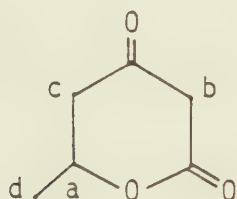
F( $^{\circ}\text{C}$ ) : 121-122

$\nu_{\text{OH}}$   $\nu_{\text{COO}}$   $\nu_{\text{C}=\text{C}}$

3400 1675 1575 forme énol

$\nu_{\text{COO}}$   $\nu_{\text{CO}}$

1760 1735 forme céto



a b c d

protons b :  $J_{\text{AB}} = 19 \text{ Hz}$

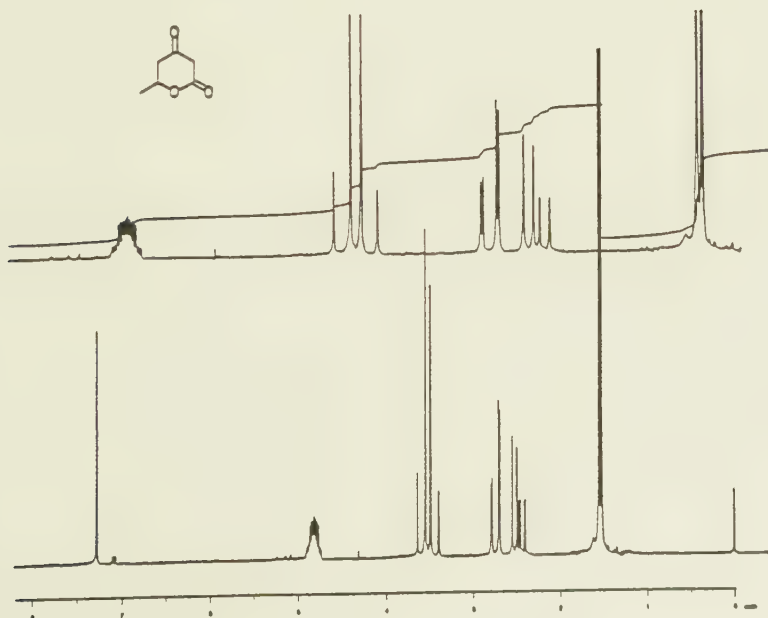
4,84 3,53 2,59 1,53

protons c :  $J_{\text{AB}} = 19 \text{ Hz}$

m m m d

| m/z | 128 | 113 | 84 | 71 | 69 | 56 | 43 | 42 | 41 |
|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|
|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|

|      |      |   |      |    |      |      |      |     |      |
|------|------|---|------|----|------|------|------|-----|------|
| I(%) | 43,6 | 5 | 15,7 | 35 | 93,5 | 32,8 | 88,6 | 100 | 64,3 |
|------|------|---|------|----|------|------|------|-----|------|

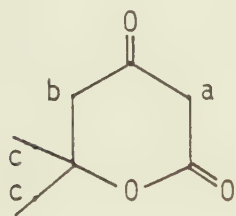




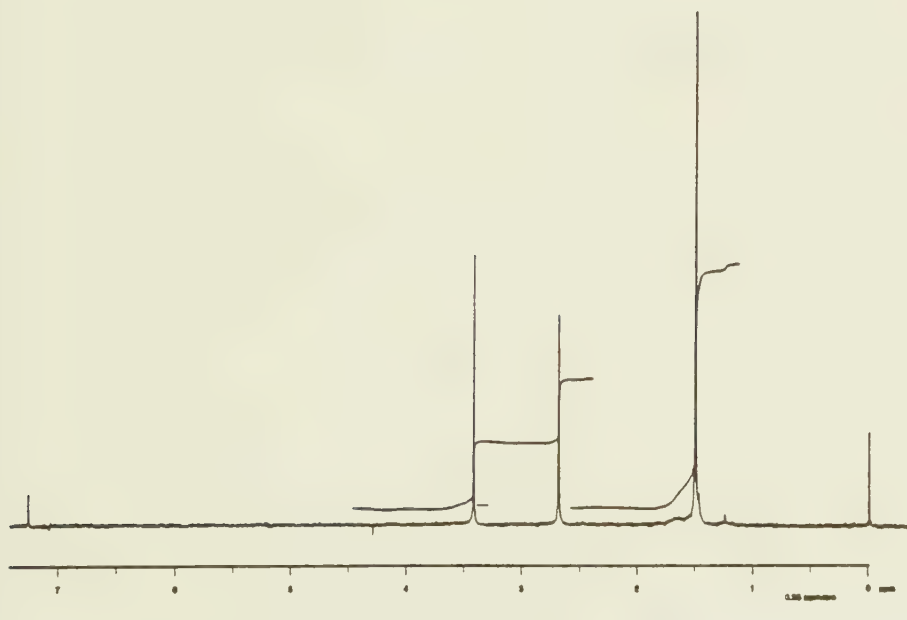
diméthyl-6,6 dihydro-5,6 pyrannedione-2,4 C<sub>7</sub>C<sub>10</sub>O<sub>3</sub> PM : '142

F(°C) : 128

|                 |                  |                 |                  |
|-----------------|------------------|-----------------|------------------|
| ν <sub>OH</sub> | ν <sub>COO</sub> | ν <sub>CO</sub> | ν <sub>C=C</sub> |
| 3400            | 1650             | 1640            | 1570             |



|      | a    | b    | c    |      |      |    |      |     |    |      |
|------|------|------|------|------|------|----|------|-----|----|------|
|      | 3,43 | 2,69 | 1,5  |      |      |    |      |     |    |      |
|      | s    | s    | s    |      |      |    |      |     |    |      |
| m/z  | 142  | 127  | 85   | 84   | 83   | 56 | 55   | 43  | 42 | 41   |
| I(%) | 18,8 | 26   | 51,5 | 58,8 | 30,8 | 87 | 21,5 | 100 | 75 | 69,5 |



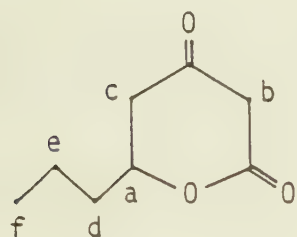


propyl-6 dihydro-5,6 pyrannedione-2,4 C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> PM : 156

F(°C) : 94

$\nu_{OH}$   $\nu_{COO}$   $\nu_{C=C}$

3400 1685 1580

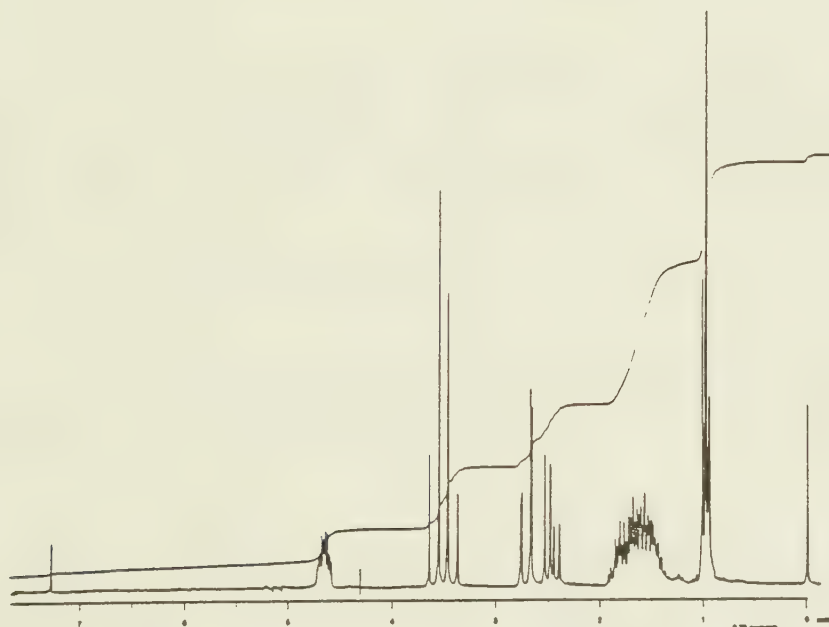


| a    | b    | c    | d    | e    | f    |
|------|------|------|------|------|------|
| 4,69 | 3,52 | 2,59 | 1,94 | 1,39 | 0,99 |
| m    | m    | m    | m    | m    | t    |

protons b : J<sub>AB</sub> = 19 Hz

protons c : J<sub>AB</sub> = 19 Hz

| m/z  | 156  | 113  | 97   | 84   | 71  | 69 | 56   | 55   | 43   | 42 | 41   |
|------|------|------|------|------|-----|----|------|------|------|----|------|
| I(%) | 17,3 | 89,3 | 62,8 | 14,9 | 100 | 24 | 16,5 | 26,5 | 59,5 | 57 | 27,3 |





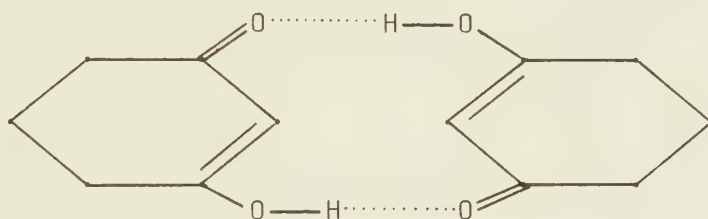
## 12.2. REMARQUES CONCERNANT LES SPECTRES RMN ET IR DES "PYRONES"

Nous avons toujours représenté les "pyrones" sous leur forme cétonique. En fait un équilibre céto - énol s'établit suivant le solvant utilisé.

Ainsi, les spectres RMN, enregistrés en solution dans  $\text{CDCl}_3$ , montrent qu'elles sont uniquement sous forme céto. Dans le DMSO, seule la forme énol existe <53>.

Les spectres IR des "pyrones" à l'état solide (pastille KBr) montrent trois bandes, l'une à  $3400 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$ ), la deuxième à  $1650 - 1685 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{COO}$ ) et la troisième à  $1570 - 1580 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ).

Nous avons donc affaire à la forme énol, probablement sous forme de dimère comme le cite la littérature <52> pour le cas de  $\beta$ -dicétones cycliques :



Si l'on réalise le spectre IR de la méthyl-6 dihydro-5,6 pyrannedione-2,4 dans le chloroforme, on obtient un spectre totalement différent de celui enregistré à partir du solide en pastille KBr. Une dilution de la solution initiale (20 mg/l) révèle qu'il n'y a aucun déplacement des bandes.

Par contre, une solution à la limite de la saturation, montre que les deux formes coexistent.

Les "pyrones" issues d'aldéhydes présentent un système AB pour les deux protons situés entre les deux fonctions carbonyles et un système ABX pour les deux protons en position 5.

La "pyrone" issue de l'acétone, présente trois singulets pour chaque groupe de protons. Nous attribuons ce comportement à l'empêchement stérique exercé par les deux restes méthyle. En effet, il est concevable qu'ils ne permettent pas à la molécule de prendre une conformation stable et qu'ainsi, elle oscille entre les deux conformations privilégiées



Q U A T R I E M E     P A R T I E

B I B L I O G R A P H I E



## B I B L I O G R A P H I E

- <1> : L. Vuitel, thèse de doctorat, Neuchâtel, 1972
- <2> : L. Vuitel et A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta* 57, 1703 (1974); *Synthesis* 608 (1972)
- <3> : I.F. Lutsenko, S.V. Ponomarev, *Zh. Obshch. Khim.* 31, 2025 (1961)
- <4> : S.V. Ponomarev, Yu.I. Baukov, I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* 34, 1938 (1964)
- <5> : I.F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, A.S. Kostyuk, N.I. Savelyeva, V.K. Krisina, *J. Organomet. Chem.* 17, 241 (1969)
- <6> : V.L. Foss, E.A. Besolova, I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* 35, 759 (1965)
- <7> : E. Shimada, K. Inomata, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, 689 (1974)
- <8> : C. Blandy, D. Gervais, *Inorg. Chim. Acta* 47, 197 (1981)
- <9> : K. Inomata, T. Kawahara, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, 245 (1974)
- <10> : L.C. Willemsens, J.M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* 4, 241 (1965)
- <11> : G.S. Burlachenko, Yu.I. Baukov, I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* 35, 933 (1965)
- <12> : G.S. Burlachenko, Yu. I. Baukov, I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* 38, 2815 (1967)
- <13> : V.D. Sheludykov, V.P. Kozyokov, E.A. Ribakov, V.F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.* 37, 2141 (1967)
- <14> : E. Frainnet, J. Caussé, *Ile Symp. Int. Chimie Org. du Si*, Bordeaux, 70 (1968)
- <15> : E.W. Abel, I.H. Sabherwal, *J. Chem. Soc. A*, 1105 (1968)
- <16> : G. Himbert, *Angew. Chem.* 88, 59 (1976)
- <17> : L. Henn, G. Himbert, *Chem. Ber.* 114, 1015 (1981)
- <18> : W.T. Brady, M.O. Agho, *Synthesis*, 500 (1982)
- <19> : C. Couret, J. Satgé, F. Couret, *J. Organomet. Chem.* 47, 67 (1973)



- <20> : J. Satgé, M. Rivière-Baudet, Bull. Soc. Chim. Fr., 4093 (1968)
- <21> : T. Mukaiyama, K. Inomata, Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 3215 (1971)
- <22> : K. Inomata, M. Muraki, T. Mukaiyama, Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 1807 (1973)
- <23> : T. Mukaiyama, K. Inomata, M. Muraki, J. Am. Chem. Soc. 95, 967 (1973)
- <24> : J.G. Noltes, F. Verbeek, H.M. Creemers, Organometal. Chim. Synt. 1, 57 (1970-71)
- <25> : T. Hirabayashi, K. Itoh, S. Sakai, Y. Ishii, J. Organomet. Chem. 25, 33 (1970)
- <26> : J.R. Horder, M.F. Lappert, J. Chem. Soc. A, 173 (1969)
- <27> : S.V. Ponomarev, E.V. Machigin, I.F. Lutsenko, Zh. Obshch. Khim. 36, 566 (1966)
- <28> : K. Urata, K. Itoh, Y. Ishii, J. Organomet. Chem. 63, 11 (1973)
- <29> : K. Itoh, M. Fukui, Y. Irachi, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 500 (1977)
- <30> : V.F. Kucherov, S.S. Yufit, Otdel. Khim. Nank., 1658 (1960)
- <31> : T. Mukaiyama, T. Izawa, Chem. Lett., 1189 (1974)
- <32> : T. Mukaiyama, T. Izawa, Chem. Lett., 161 (1975)
- <33> : S. Pietzsch, G. Schaeffer; HOECHST AG, Brevet : Ger. Offen. 2, 149, 650. No 2149 650, 4-5.10.71
- <34> : O. Meth-Cohn, D. Thorpe, J. Chem. Soc. C, 132 (1970)
- <35> : R.C. Mehrotra, V.D. Gupta, P.C. Bharara, Indian J. Chem., 13, 156 (1975)
- <36> : D. Evard, travail de diplôme, Université Neuchâtel, 1972
- <37> : E.M. Meyer, thèse de doctorat, Université Neuchâtel, 1982
- <38> : F. Brunner, Travail de diplôme, Université Neuchâtel, 1982
- <39> : D.C. Bradley, Abd-el-Halim, W. Wardlaw, Chem. and Ind., 310 (1951)



- <40> : E. Vanoli, Travail de diplôme, Université Neuchâtel, 1981
- <41> : A. Anwender, Travail de diplôme, Université Neuchâtel, 1980
- <42> : L.L. Miller, J.R. Johnson, J. Org. Chem. 1, 135 (1936)
- <43> : W.E. Hanford, J.C. Sauer, Org. Réact. 3, 136 (1946)
- <44> : C.W. Smith, B.G. Norton, Org. Synth., collective vol. IV, 349, J. Wiley & son, N.Y. (1963)
- <45> : S. Andreas, H.D. Carlson, Org. Synth. 45, 50 (1965)
- <46> : R.C. Mehrotra, J. Am. Chem. Soc. 76, 2266 (1954)
- <47> : D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, Metal alkoxides, 35, Academic Press London, 1978
- <48> : D.C. Bradley, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., 280 (1951)
- <49> : D.H. Williams, I. Fleming, Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, 2nd edition, 134 (1973), Mc Graw Hill
- <50> : L. Vuitel, R. Tabacchi, A. Jacot-Guillarmod, Helv. Chim. Acta 57, 1713 (1974)
- <51> : T. Clerc, E. Pretsch, Kernrezonanz-Spektroskopie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main, 135 (1970)
- <52> : K. Nakanishi, Infrared Adsorption Spectroscopy, Holden Day, San Fransisco 1962
- <53> : A. Svendsen, P.M. Boll, J. Org. Chem. 40, 1927 (1975)





